



Séquestration des éléments mobiles durant la serpentinitisation expérimentale en condition alcaline

Romain Lafay

► To cite this version:

Romain Lafay. Séquestration des éléments mobiles durant la serpentinitisation expérimentale en condition alcaline. Géochimie. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : . tel-01053911

HAL Id: tel-01053911

<https://theses.hal.science/tel-01053911>

Submitted on 4 Aug 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Romain Lafay

Thèse dirigée par **German Montes-Hernandez**

et codirigée par **Emilie Janots**

préparée au sein de **L'Institut des Sciences de la Terre**
dans l'École Doctorale **Terre Univers Environnement**

**Séquestration des éléments
mobiles durant la
serpentinisation expérimentale
en condition alcaline**

Thèse soutenue publiquement le **3 octobre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Andrew PUTNIS

Professeur, Institut für Mineralogie, Université de Münster, Rapporteur

M. Karim BENZERARA

Directeur de recherche CNRS, IMPMC, UPMC, Paris, Rapporteur

Mme Isabelle DANIEL

Professeur, Laboratoire de Géologie de Lyon, Examinatrice

M. Bernd WUNDER

Chercheur, GFZ Potsdam, Examineur

M. Stéphane GUILLOT

Directeur de recherche CNRS, ISTerre, Grenoble, Examineur

M. German MONTES-HERNANDEZ

Chargé de recherche CNRS, ISTerre, Grenoble, Directeur de thèse

Mme Emilie JANOTS

Maître de conférences, ISTerre, Grenoble, Directrice de thèse



Université de Grenoble

Institut des Sciences de la Terre de Grenoble (ISTerre)

Thèse

présentée à

l'Université de Grenoble

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Grenoble

spécialité « Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement »
par

Romain Lafay

Séquestration des éléments mobiles durant la serpentinsation expérimentale en condition alcaline

Thèse soutenue publiquement le 3 Octobre 2013 devant le jury composé de :

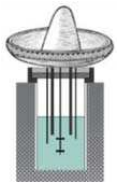
M.	Andrew PUTNIS	Professeur	Univ. Münster (Rapporteur)
M.	Karim BENZERARA	Directeur de recherche	Univ. Paris (Rapporteur)
Mme	Isabelle DANIEL	Professeur	Univ. Lyon (Examinatrice)
M.	Bernd WUNDER	Chercheur	Univ. Potsdam (Examinateur)
M.	Stéphane GUILLOT	Directeur de recherche	Univ. Grenoble (Examinateur)
M.	German MONTES-HERNANDEZ	Chargé de recherche	Univ. Grenoble (Directeur de thèse)
Mme	Emilie JANOTS	Maître de conférences	Univ. Grenoble (Directrice de thèse)

Avant propos

Après coup je constate qu'il s'agit de la partie qui, rapporté à sa taille, m'a demandé le plus de temps. C'est qu'il ne faut oublier personne et ce sans tomber dans un récital monotone.

Le protagoniste de l'histoire c'est bien moi....

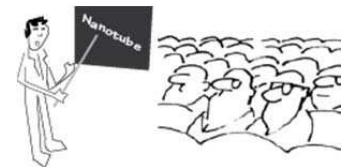
... mais sans sujet et sans un duo d'encadrants du tonnerre l'histoire n'aurait pas de sens. Merci donc à toi German, qui



m'a initié à la « culture » de minéraux en laboratoire et a m'a appris à la fois autour d'une bière puis au labo à faire germer une idée nouvelle jusqu'à son aboutissement. Complémentaire en tout point je te remercie, Emilie, maman en devenir et maintenant averée, pour ta passion débordante de la géologie et de la minéralogie, pour ton humanité et les discussions toujours constructives que nous avons eu.



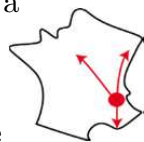
Le fruit de ce travail a du être évalué et je tiens donc à remercier les membres du Jury, Karim Benzerara, Andrew Putnis, Isabelle Daniel, Bernd Wunder, Stephane Guillot et l'invitée particulière Anne Line Auzende qui ont accepté de me relire et d'échanger sur mon travail de thèse.



Cette thèse donc, articulée autour d'un sujet fascinant, Ah la serpentine ! Ce minéral que j'ai découvert en Master avec le duo Stéphane², ces deux géologues pleins d'enthousiasme qui m'on fait confiance et ont su me diriger vers les bonnes personnes pour poursuivre en Thèse. Master que je n'aurais pu achever sans l'aide de Fabien qui m'a fait découvrir plus particulièrement la géochimie des serpentines et m'a encadré comme un chef.



Ces bouts de minéraux il a bien fallu les maltraiter pour les faire avouer et leur soutirer un maximum d'information, et cela s'est également passé à l'extérieur de l'ISTerre. Je remercie donc les différentes personnes avec qui j'ai pu collaborer que ce soit en brulant mes échantillons avec Rodica et François, en les dissolvant avec Christelle et Damien, en les bombardant de divers rayons avec Valérie et Nath, Alejandro ou Antoine ou bien encore en les observant avec une très grosse loupe avec Anne-Line.



Au laboratoire j'ai bénéficié d'un environnement où rien ne manquait pour faire de la bonne science dans un environnement sérieux et décontracté entouré des bonnes personnes, merci donc au personnel technique et administratif et aux informaticiens d'ISTerre.



La thèse est une expérience très individuelle, chaque doctorant suit son bonhomme de chemin, et accomplit son dur labeur, mais cette expérience n'aurait pu aboutir si je n'avais pas pu compter sur les autres doctorants du laboratoire pour échanger au sujet de tout et de rien. Ajoutez à cela une pincée de stagiaires de licence et une pointée de Master et vous êtes sûr de ne pas vous ennuyer et de partager des bons moments durant 3 ans.

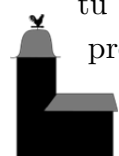
L'expérience de l'enseignement m'a garanti de préserver un esprit ouvert et dynamique en dispensant pas mal de TP et en encadrant différentes promotions d'étudiants sur le terrain. Cela fut surtout le cas en compagnie de Jérôme, plein d'énergie qui sera le seul capable de faire passer le message la façon la plus « pédagogique » possible en évoquant en même temps politique, varappe ou crise géologique.



Cette expérience de thèse est éprouvante et il faut bien évidemment se relacher de temps en temps. Comme je ne suis pas resté enfermé pendant 3 ans dans mon bureau, je remercie le compagnon de randonnée et de cordée, l'amateur de pêche, le Robin des bois des temps moderne, le rugbyman amateur ou le spécialiste de Mont d'or, de Rock'N'roll ou encore de Suze, le joueur amateur et l'animateur de soirée, bref l'acolyte essentiel, celui qui m'a soutenu en dehors du labo et avec qui j'ai partagé plein de moments inoubliables, l'ami d'ici et d'ailleurs, celui que je ne peux nommer tant il est incarné par bon nombre de personnes.



Mais que serais je sans ceux qui sont là depuis le début « Et bien tu vois le papa et la maman.... et paf me voila ! », toujours présent même quand on ne les voit pas, et encore plus qu'on ne peut l'imaginer dans les moments décisifs. Je ne peux pas faire mieux que de vous remercier pour tout, et merci aux 2 compagnons de fortune qui me précèdent et ont pu me faire éviter quelques dommages.... Voila la famille que j'aime rejoindre pour me ressourcer dans le



Haut-Doubs en compagnie d'une panoplie d'animaux. Famille qui s'est quelque peu agrandie en s'offrant une extension dans le Diois ou je ne manque pas non plus d'aller me changer les idées.



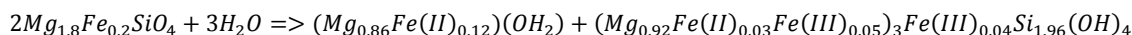
Ma plume (électronique certe) est presque vide, je ne peux l'oublier et tient à conclure en remerciant celle qui m'a rendu encore plus fort, la petite fleur qui s'épanouit à mes côtés.



En clôture de cette préface j'adresse un message particulier à l'ensemble du personnel du service d'hématologie du CHU de Besançon. Les longs moments difficiles passés là bas n'ont pu être supportés que grâce à la chaleur humaine de chacun et chacune.

Résumé

La réaction de serpentinisation résulte de l'interaction de l'eau de mer, ou de fluides hydrothermaux avec les roches mantelliques. Elle engendre des changements de propriétés chimiques de la lithosphère océanique, avec notamment un enrichissement en éléments mobiles (ex. As, Sb, Li, Cs, Pb, et B). Ces éléments sont importants en sciences de la terre car ce sont des traceurs géochimiques des interactions fluides-roches depuis la ride océanique jusqu'aux zones de subduction. Cependant il existe peu d'études quantitatives s'intéressant à la séquestration de ces éléments durant la formation de serpentine. Ce travail de thèse a pour but de caractériser le partitionnement de certains éléments mobiles entre un fluide et la serpentine de manière expérimentale. Pour cela, nous avons développé deux protocoles expérimentaux en condition alcaline. Le premier, consiste en la synthèse de chrysotile à partir d'un gel à la stoechiométrie de la serpentine, à 300 °C et Psat. Pour le second protocole, la serpentine est obtenue par altération de grains d'olivine San Carlos (granulométrie : <30 µm, 30-56 µm, >56 µm) à 200 °C (Psat) pour 1M de NaOH et en présence de carbonate (HCO_3^-). La minéralogie des produits expérimentaux ainsi que leurs abondances modales ont été déterminées par diffraction des rayons-X, spectroscopie infrarouge et analyse thermogravimétrique. Les propriétés texturales ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et à transmission haute résolution. La composition du produit solide a été mesurée par spectrométrie de masse et analyse par microsonde-électronique et l'état d'oxydo-réduction du fer a été déterminé par analyses Mössbauer. Des analyses d'absorption des rayons-X (XAS) ont été effectuées afin d'analyser la structure locale de l'antimoine et de l'arsenic. La combinaison de ces techniques analytiques a permis de montrer que la synthèse de chrysotile pur à 300 °C est effective après seulement 8 heures de réaction. A 200°C, l'olivine est remplacée (pseudomorphose) par le chrysotile et la brucite suivant la réaction :



Le remplacement est total après 1 mois (<30 µm) et 3 mois (30 et 56 µm). En présence de carbonate, l'altération de l'olivine est caractérisée par une cinétique plus lente et est contrôlée par la précipitation de la magnésite et de la lizardite.

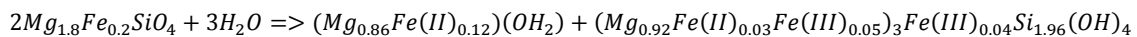
En reprenant les 2 protocoles expérimentaux de synthèse de chrysotile (1M NaOH), et en dopant le fluide en un élément trace (Li, As, Cs, Sb et B) le partitionnement des éléments mobiles a pu être étudié. Le coefficient de partage solide-fluide (K_D) a pu être défini pour chaque élément durant la synthèse du chrysotile à 300 °C en modélisant nos résultats suivant l'équation de Langmuir (concentrations en solution de 5 à 2000 µg g⁻¹). La séquence obtenue pour les coefficients de partage est la suivante : $0.5 < B < \text{As} < \text{Li} < \text{Cs} < \text{Sb} < 9$. En présence de lithium, d'arsenic et d'antimoine, la morphologie du chrysotile atteste d'une croissance radiale. En revanche, le bore favorise une croissance du chrysotile perpendiculaire à l'axe c. Un mécanisme d'adsorption contrôle principalement la séquestration des éléments mobiles par le chrysotile comme l'indiquent les résultats d'absorption des rayons-X pour l'arsenic et l'antimoine. Lors de l'altération des olivines, la séquestration des éléments trace est plus hétérogène. Le changement des conditions d'oxydo-réduction du système durant la réaction de serpentinisation explique les changements dans la séquestration de l'antimoine d'abord adsorbé sous sa forme pentavalente puis incorporé sous sa forme trivalente par des phases secondaires. Même en faible concentration en solution (200 µg g⁻¹), le lithium a un fort pouvoir catalytique sur la réaction de serpentinisation de l'olivine à 200 °C.

En perspective plusieurs expériences ont été réalisées à plus haute pression et température (450 °C et 1-4 kbar) afin de mieux comprendre le comportement des éléments traces durant les transitions de phase et la déstabilisation de la serpentine en contexte de subduction. Les résultats préliminaires indiquent que la présence de ces éléments traces a un rôle très important sur la stabilité du chrysotile.

Mots-clés: Serpentine; Elements mobiles ; Séquestration ; Condition alcaline

Abstract

Serpentinization reaction is the result of the interaction of seawater with mantle rocks especially at slow-spreading ridges. The formation of serpentinite during this alteration reaction changes the physico-chemical properties of the oceanic lithosphere and induces an enrichment in Fluid-mobile elements (FME: e.g. As, Sb, Li, Cs, Pb and B) compared to primary minerals. These elements are efficient geochemical tracers reflecting mantle hydration from the oceanic ridge to subduction environments. In this context, there is a lack of data concerning the partitioning and sequestration processes of FME between serpentine and fluids. The aim of this thesis is to determine fluid/serpentine partition coefficients of these elements as well as their effects on serpentine formation (reaction mechanism and kinetics, textural properties etc.). To achieve this goal, serpentine has been synthesized under highly alkaline hydrothermal conditions using two distinct protocols. Experimental-products were characterized using X-ray powder diffraction (XRPD), Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR), N₂ sorption isotherms, ThermoGravimetric Analyses (TGA), Field Emission gun Scanning Electron Microscopy (FESEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) and Mössbauer Spectroscopy. The first protocol consists in chrysotile synthesis from H₂SiO₃ and MgCl₂ at 300 °C using batch and semi-continuous experiments. With this approach, we were able to characterize chrysotile nanotubes nucleation and growth processes. In the second protocol, we investigated olivine serpentinization reaction under high hydroxyl-alkalinity or high carbonate-alkalinity at 200 °C. We note the efficiency of serpentine formation under high alkaline conditions in the both protocols and the significant effect of the carbonate component on the serpentinization processes and crystal growth rates. The serpentinization of olivine under alkaline conditions induces the oxidation of a large part of iron in the following reaction:



Replacement is total after 1 month (<30 µm) and 3 month (30-56 µm). The presence of a carbonate component induces a lower reaction kinetic and is characterized by the co-precipitation of magnesite and lizardite.

Based on these results, we chose favorable conditions in order to study FME (Li, As, Cs, Sb and B) sequestration. Solid-liquid partitioning for each FME was investigated during chrysotile synthesis at 300°C. Experimental results were modeled using the Langmuir equation and the role of each element on chrysotile textural properties was investigated. In addition, we report new results concerning the sequestration and the distribution of the trace elements during olivine replacement by serpentine and brucite. We highlight that Li act as a catalyst during olivine serpentinisation. Moreover, from XAS measurements, we indicate that Sb and As sequestration is dominated by adsorption mechanism. The precipitation of secondary As- and Sb-bearing phases was also revealed by Electron Microprobe X-ray mapping. Finally, Sb-trapping within chrysotile tubes was also suspected by HRTEM measurements. The changes of redox conditions during serpentinisation induce a change of Sb sequestration mechanism and the precipitation of Sb-bearing phases. In addition, we investigate the partitioning of FME at higher pressure (1-4 kbar) and temperature (450 °C). This pilot study brings promising results regarding the behavior of trace elements during serpentine destabilization (deep lithosphere or subduction contexts) and on the non-negligible role of trace elements on the stability of chrysotile.

Keywords: Serpentine; Fluid-mobile-elements; Partitioning; Alkaline condition

$$\approx \mathbf{X} \approx$$

Table des Matières

Résumé	vii
Abstract.....	ix
Table des Matières.....	xi
Liste des abréviations	xiv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART : SERPENTINISATION, SERPENTINE ET ELEMENTS MOBILES	7
I.A. LA SERPENTINISATION : DES DORSALES AUX ZONES DE SUBDUCTION	8
I.A.1. <i>La serpentinitisation océanique</i>	10
I.A.2. <i>La serpentinitisation en contexte convergent</i>	15
I.B. VARIETES DE SERPENTINE	16
I.C. REACTION DE SERPENTINISATION	22
I.D. ROLE DE LA SERPENTINE DANS LES CIRCULATIONS DE FLUIDES : CYCLE DES ELEMENTS MOBILES.....	27
PARTIE.I. SYNTHESE DE CHRYSOTILE ET SERPENTINISATION EN CONDITION D'ALCALINITE ELEVEE	35
L'APPROCHE EXPERIMENTALE LIEE A LA SERPENTINE	38
CHAPITRE II. RESULTATS SUR LA NUCLEATION ET LA CROISSANCE DE CHRYSOTILE EN CONDITION ALCALINE...	45
II.A. ARTICLE: NUCLEATION AND GROWTH OF CHRYSOTILE NANOTUBES FROM H ₂ SiO ₃ -MgCl ₂ -NaOH MEDIUM UNDER MODERATE TEMPERATURE (FROM 90 TO 300°C)	47
II.A.1. <i>Introduction</i>	49
II.A.2. <i>Experimental section</i>	51
II.A.2.a. Reactants	51
II.A.2.b. Batch experiments.....	51
II.A.2.c. Semi-continuous experiments	52
II.A.2.d. Solid characterization:	52
II.A.3. <i>Results and discussion</i>	54
II.A.3.a. Reaction steps and kinetics of chrysotile precipitation	57
II.A.3.b. Formation of proto-serpentine precursor	58
II.A.3.c. Nucleation and growth of chrysotile	59
II.A.3.d. Ostwald ripening growth of chrysotile	61
II.A.3.e. Influence of the temperature	61
II.A.3.f. Influence of the Si/Mg ratio.....	63
II.A.4. <i>Conclusion</i>	63
CHAPITRE III. CINETIQUE DE SERPENTINISATION EN PRESENCE D'UN FLUIDE A ALCALINITE ELEVEE	65
III.A. ARTICLE: MINERAL REPLACEMENT RATE OF OLIVINE BY CHRYSOTILE AND BRUCITE UNDER HIGH ALKALINE CONDITIONS ..	67
III.A.1. <i>Introduction</i>	69
III.A.2. <i>Materials and Methods</i>	71
III.A.2.a. Alteration experiments.....	71
III.A.2.b. X-Ray diffraction measurements	72
III.A.2.c. FESEM observations.....	72

III.A.2.d.	Thermogravimetric analyses (TGA).....	73
III.A.2.e.	FTIR measurements	73
III.A.3.	<i>Results and discussion</i>	74
III.A.3.a.	Serpentinization reaction under alkaline conditions	74
III.A.3.b.	Determination of serpentinization rate	78
III.A.3.c.	Serpentinization steps and reaction mechanism	83
III.A.4.	<i>Conclusion</i>	86
III.B.	ARTICLE: SIMULTANEOUS PRECIPITATION OF MAGNESITE AND LIZARDITE FROM HYDROTHERMAL ALTERATION OF OLIVINE UNDER HIGH-CARBONATE ALKALINITY	87
III.B.1.	<i>Introduction</i>	90
III.B.2.	<i>Materials and Methods</i>	92
III.B.2.a.	Solid reactants	92
III.B.2.b.	Preparation of reacting solutions	93
III.B.2.c.	Serpentinization-Carbonation experiments.....	94
III.B.2.d.	Serpentinization in initial acid pH	95
III.B.2.e.	Characterization of solid products	95
III.B.3.	<i>Results</i>	97
III.B.3.a.	Mineral composition of products	97
III.B.3.b.	Reaction steps.....	101
III.B.3.c.	Kinetics	104
III.B.4.	<i>Discussion</i>	107
III.B.4.a.	Role of pH and fluid chemistry.....	107
III.B.4.b.	Role of the formation of a silica passivating layer during olivine alteration.....	111
III.B.4.c.	Coexistence of carbonation and serpentinization processes: from experimentation to natural systems	112
III.B.4.d.	Implications for in-situ carbonation of peridotite for CO ₂ storage	113
III.B.5.	<i>Conclusion</i>	114
SYNTHESE DE LA PARTIE I		117
PARTIE.II. SEQUESTRATION DES ELEMENTS MOBILES DURANT LES PROCESSUS DE SERPENTINISATION .		129
CHAPITRE IV. SEQUESTRATION DES ELEMENTS MOBILES DURANT LA SYNTHESE DE SERPENTINE.....		133
IV.A.	OBJECTIFS	133
IV.B.	ARTICLE: INFLUENCE OF TRACE ELEMENTS ON THE TEXTURAL PROPERTIES OF SYNTHETIC CHRYSOTILE: COMPLEMENTARY INSIGHTS FROM MACROSCOPIC AND NANOSCOPIC MEASUREMENTS	135
IV.B.1.	<i>Introduction</i>	137
IV.B.2.	<i>Methods</i>	139
IV.B.2.a.	Chrysotile synthesis	139
IV.B.2.b.	Analytical Procedure.....	140
	N ₂ sorption isotherm:.....	140
	FESEM and TEM observations.....	140
	Thermogravimetric analyses (TGA).....	140
	Trace element concentrations measurements	141
IV.B.3.	<i>Results and Discussion</i>	142
IV.B.3.a.	Chrysotile textural properties.....	142
IV.B.3.b.	Partitioning of trace elements	152
IV.B.4.	<i>Conclusion</i>	155

CHAPITRE V. SEQUESTRATION DES ELEMENTS MOBILES DURANT L'ALTERATION D'OLIVINE	157
V.A. OBJECTIFS	157
V.B. ARTICLE: SEQUESTRATION OF FLUID-MOBILE ELEMENTS DURING EXPERIMENTAL SERPENTINIZATION OF OLIVINE UNDER HIGH ALKALINE HYDROTHERMAL CONDITIONS	159
V.B.1. <i>Introduction</i>	161
V.B.2. <i>Methods</i>	163
V.B.2.a. Hydrothermal alteration	163
V.B.2.b. Analytical Procedure.....	165
X-Ray diffraction measurements.....	165
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	165
FESEM and TEM observations.....	165
Thermogravimetric analyses (TGA).....	166
Trace element concentrations measurements	166
Microprobe measurements	167
Mössbauer measurements	169
V.B.1. <i>Results</i>	170
V.B.1.a. Olivine replacement by serpentine and brucite	170
V.B.1.b. Bulk rock chemistry	173
V.B.1.c. Microprobe analyses	175
V.B.1.d. Oxidation state of iron	178
V.B.1. <i>Discussion</i>	179
V.B.1.a. FME sequestration during olivine serpentinization	179
V.B.1.b. Effect of grain size on sequestration of FME	182
V.B.1.c. Lithium control on olivine serpentinisation kinetic	182
V.B.1.d. Comparison with literature data.....	183
V.B.2. <i>Conclusions</i>	186
SYNTHESE DE LA PARTIE II	187
Système d'analyse synchrotron et absorption des rayons X	190
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	203
Rôle des conditions physico-chimiques sur la réaction de serpentinisation	203
Séquestration des éléments mobiles durant la formation de serpentine	206
Mécanismes de piégeage des éléments mobiles et effet des conditions expérimentales	208
Effet des éléments mobiles sur la réaction de serpentinisation	209
Bibliographie.....	211
ANNEXE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	III
Microscopie :.....	III
Diffraction des rayons X :	VI
Spectroscopie Infra Rouge :	VII
Analyse par Thermogravimétrie	VII
Spectroscopie Mossbauer.....	VIII
Analyses géochimiques.....	IX
ANNEXE II: EXPERIENCES A HAUTE TEMPERATURE (450 °C) ET HAUTE PRESSION (1-4 KBAR).....	XIII
ANNEXE III: PUBLICATIONS FINALISEES DURANT CETTE THESE.....	XXI

Liste des abbréviations

BET	Brunnauer Emmet Teller
(S)DTA	(Single) Differential Thermal Analysis
BSE	BackScattered Electron
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EMP	Electron MicroProbe
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
FME	Fluid-Mobile-Element
FT	Fourier Transform
FTIR	Fourier Transform Infra-Red
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
LP(N)A	Lumière Polarisé (Non) Analysée
MAR	Mid-Atlantic Ridge
(HR)(S)TEM	(High Resolution) (Scanning) Transmission Electron Microscopy
TGA/DTG	ThermoGravimetric Analysis/ first derivate of TGA
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XRD	X-ray Diffraction

Minéraux :

Bru	Brucite
Fo	Forsterite
Lz	Lizardite
Mt	Magnétite
S ou Srp	Serpentine
Atg	Antigorite
Ctl	Chrysotile
P-S	Proto-serpentine
PS	Polygonal serpentine
Tlc	Talc

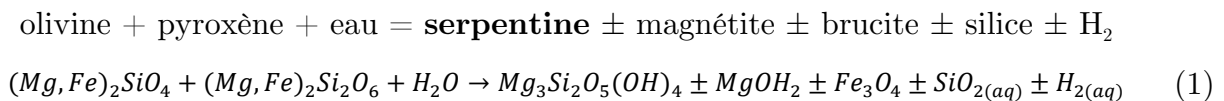
Eléments chimiques :

(z = masse atomique, r = rayon atomique)	
As	Arsenic (z = 33, r ≈ 1,15 Å)
B	Bore (z = 5, r ≈ 0,85 Å)
Cs	Césium (z = 55, r ≈ 2,6 Å)
Li	Lithium (z = 3, r ≈ 1,45 Å)
Sb	Antimoine (z = 51, r ≈ 1,45 Å)
Mg	Magnésium (z = 12, r ≈ 1,5 Å)
Si	Silicium (z = 14, r ≈ 1,1 Å)
Fe	Fer (z = 26, r ≈ 1,4 Å)

Introduction générale

- Contexte

La serpentine est un minéral d'altération des roches de la croûte océanique, plus particulièrement les roches magnésiennes ultrabasiques (Moody, 1976). Elle se forme très fréquemment au niveau des dorsales océaniques lentes durant l'hydratation de la lithosphère (McCaig and Harris, 2012). L'interaction entre l'eau de mer, ou des fluides hydrothermaux, et la lithosphère océanique induisant la formation de serpentine est caractérisée par une intense hydratation des roches (jusqu'à 13 wt.%). La réaction simplifiée de cette interaction, non stoechiométrique, peut s'exprimer de cette manière :



Selon les caractéristiques physico-chimiques des fluides hydrothermaux (pH, température, composition chimique...), l'assemblage minéralogique et la cinétique de serpentinisation est hétérogène à l'échelle de la lithosphère océanique (O'Hanley, 1991). Le rôle de la température est actuellement relativement bien caractérisé (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983), mais l'effet du pH sur la cinétique de serpentinisation et les phases produites reste à explorer.

La serpentine a un rôle important dans le transfert géochimique entre la croûte et le manteau. Nous savons actuellement qu'une classe d'éléments traces dits mobiles (Li, As, U, Pb, Sb, B, Cs ...) est particulièrement sensible à la réaction de serpentinisation et ces éléments se retrouvent généralement à des concentrations élevées dans les roches serpentinisées par rapport à leur protolithe (Deschamps et al., 2010; Kodolányi et al., 2012).

Dans l'histoire de la croûte océanique, le transfert des serpentinites océaniques vers les zones de convergence lithosphérique a un grand rôle sur le devenir des éléments mobiles préalablement piégés. En effet les serpentinites enrichies en éléments mobiles au niveau des dorsales océaniques vont se retrouver à des conditions de haute

pression et haute température au niveau des zones de convergences où elles vont être déshydratées et se déstabiliser. Cette déstabilisation entraîne un transfert important de fluides depuis la plaque plongeante (slab) vers le coin mantellique des zones de subduction (Deschamps et al., 2011; Hattori and Guillot, 2007). Le coin mantellique partiellement serpentinisé et les magmas d'arcs sus-jacents vont par conséquent porter une empreinte géochimique héritée du slab.

- **Problématique**

Malgré leur importance en tant que traceur du recyclage de la croûte océanique, les partitionnements des éléments mobiles entre le fluide et la serpentine sont encore mal connus. Le manque de données sur la composition des fluides dans les systèmes naturels constitue le principal frein à la compréhension du partitionnement de ces éléments. De plus, les mécanismes de piégeage restent également à étudier afin de comprendre le transfert des éléments mobiles. Par exemple, un élément adsorbé en surface de la serpentine sera plus facilement libéré lors de la circulation de fluide tandis qu'un élément incorporé dans la structure pourra être transporté jusqu'aux zones de subduction (cela pouvant inclure des transitions de phase de serpentine) puis libéré lors de la déshydroxylation de la serpentine.

L'étude de la séquestration des éléments mobiles entre fluide et serpentine et de leur mode de piégeage est donc cruciale pour mieux comprendre les transferts de ces éléments chimiques de la ride océanique jusqu'aux zones de convergence.

La problématique présentée ici soulève plusieurs questions :

Quel sont les effets des conditions physicochimiques : pH, redox, concentrations en éléments traces, sur la réaction de serpentinitisation (cinétique, phases produites, propriétés texturales) ?

Quels sont les coefficients de partage entre fluide et serpentine et par quels mécanismes les éléments mobiles sont-ils piégés ?

Le piégeage de ces éléments a-t-il un effet en retour sur la formation de serpentine ?

La serpentine est-elle la seule phase minérale à porter ces éléments mobiles ?

- **Objectifs et approche**

L'objectif de cette thèse est de caractériser les processus de séquestration des éléments mobiles (B, As, Li, Cs, Sb) durant la formation de serpentine. A terme, ces travaux permettront de mieux comprendre les échanges de ces éléments entre un fluide aqueux et les phases serpentineuses au cours d'expériences et au sein des systèmes naturels. In extenso, l'objectif à long terme est d'interpréter le cycle géochimique des éléments mobiles, depuis l'hydratation des péridotites océaniques jusqu'à la déshydratation des serpentinites en contexte convergent.

Une approche expérimentale utilisant des systèmes simplifiés est nécessaire pour résoudre ces questions. Pour se faire, nous avons développé plusieurs protocoles de synthèse de serpentine en laboratoire, caractérisés par des conditions d'alcalinité élevée. Ce choix est guidé par le fait que ces conditions favorisent une synthèse efficace du chrysotile, sur des échelles de temps compatibles avec la durée d'une thèse, et sans négliger qu'il existe des exemples naturels caractérisés par ces conditions.

En raison des objectifs fixés, nous avons utilisé des techniques de caractérisation du solide, empruntées à la minéralogie et aux sciences des matériaux (microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyse microsonde, thermogravimétrie, isotherme d'absorption, spectrométrie de masse) ainsi que des méthodes d'analyse à haute résolution (spectrométrie d'absorption des rayons X, microscopie électronique à transmission).

Dans un premier temps nous avons mis au point un système expérimental permettant de synthétiser du chrysotile pur. Le chemin réactionnel conduisant à la formation du chrysotile a fait l'objet d'une étude à part entière. Dans ce système, nous mesurons le piégeage des différents éléments mobiles pendant la nucléation/croissance de chrysotile. Par cette approche nous avons été en mesure de calculer des isothermes de séquestration pour chaque élément mobile et ainsi caractériser leur effet sur les propriétés texturales du chrysotile.

Dans un second temps, nous avons réalisé des séries de réaction d'altération de l'olivine en présence d'un fluide hautement alcalin. Deux types de fluides ont été

utilisés ; un premier chargé en ions hydroxyles et l'autre chargé en ions carbonates. La cinétique de serpentinisation et de carbonatation a été caractérisée dans ces conditions. Quelques expériences complémentaires à pH neutre et acide ont été réalisées afin de comprendre l'effet du pH sur le mécanisme et la cinétique de serpentinisation. Le piégeage de chaque élément mobile a été également caractérisé pendant le remplacement de l'olivine par la serpentine et la brucite en présence d'un fluide chargé en ions hydroxyles.

Pour les deux protocoles expérimentaux, la caractérisation des produits expérimentaux depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle atomique permet de comprendre le mécanisme de piégeage des éléments mobiles par la serpentine ainsi que l'influence de ces éléments sur la formation de la serpentine.

Enfin, dans le cadre d'un stage de Master 1, quelques expériences hydrothermales à plus haute pression et température (450 °C, 1-4 kbar) utilisant de la serpentine préalablement préparée ont permis d'étudier le partage des éléments mobiles durant la transition chrysotile-olivine. Les résultats de cette étude sont présentés dans l'annexe II de ce manuscrit.

- **Organisation du manuscrit**

Le manuscrit est divisé en deux parties, elles même composées de chapitres, dont certains correspondent à une publication scientifique (publiée ou soumise) dans des revues internationales, et sont donc rédigés en anglais. Ces articles sont intégrés dans le corps du texte, en respectant le format du manuscrit, et sont associés à des parties en français pour assurer une cohérence entre les différentes sections. Chaque partie est ponctuée par une synthèse intermédiaire.

Le premier chapitre présente un état de l'art de nos connaissances actuelles sur la serpentinisation et les variétés de serpentines ainsi que sur le cycle des éléments mobiles associés aux processus de serpentinisation.

La première grande partie regroupe les différents protocoles expérimentaux développés et se compose de deux chapitres. Après une présentation de l'approche expérimentale, le chapitre II présente les travaux sur la synthèse de serpentine sous la forme d'un article intitulé: *Nucleation and growth of chrysotile nanotubes from*

H₂SiO₃-MgCl₂-NaOH medium under moderate temperature (from 90 to 300°C) publiés à Chemistry - A European Journal. Le chapitre III est focalisé sur les résultats concernant la serpentinisation de l'olivine en condition d'alcalinité élevée sous la forme de deux articles : *Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions* publié à Journal of Crystal Growth puis *Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity* en révision à Chemical Geology. Dans ces articles, l'accent est mis sur l'étude du chemin réactionnel et de la cinétique de formation de la serpentine ainsi que de la cinétique de serpentinisation en milieu alcalin. L'influence du pH et l'effet d'un fluide alcalin chargé en carbonate sur la cinétique et le mécanisme de serpentinisation y sont présentés.

La partie II regroupe 2 chapitres et s'intéresse à la séquestration des éléments mobiles durant la formation de serpentine, étudiés à l'aide des protocoles expérimentaux présentés dans la partie I. Le chapitre IV étudie le partitionnement des éléments mobiles entre chrysotile pur synthétique et fluides alcalins. Cette étude met également en avant l'effet des éléments traces sur les propriétés texturales du chrysotile. Ce chapitre forme un article intitulé: *Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile : Complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements* publié à Microporous and Mesoporous Materials. Le chapitre V se focalise sur le partitionnement des éléments mobiles durant la serpentinisation de l'olivine. Cette section est présentée sous la forme d'un article intitulé : *Sequestration of Fluid-Mobile Elements during experimental serpentinization of olivine under high alkaline hydrothermal conditions* en préparation pour une publication à Geochimica et Cosmochemica Acta.

Une conclusion générale agrémentée de perspectives termine ce manuscrit de thèse. De nombreuses zones d'ombres sont encore présentes et encouragent à la poursuite d'études dans la continuité de ce travail de thèse. Dans ce sens l'épilogue de ce manuscrit nous invitera à réfléchir à de possibles voies d'étude.

Bonne lecture

CHAPITRE I. Etat de l'art : serpentinite, serpentine et éléments mobiles

I.A.	LA SERPENTINISATION : DES DORSALES AUX ZONES DE SUBDUCTION	8
I.A.1.	<i>La serpentinite océanique</i>	10
I.A.2.	<i>La serpentinite en contexte convergent</i>	15
I.B.	VARIETES DE SERPENTINE	16
I.C.	REACTION DE SERPENTINISATION	22
I.D.	ROLE DE LA SERPENTINE DANS LES CIRCULATIONS DE FLUIDES : CYCLE DES ELEMENTS MOBILES.....	27

Dans ce chapitre, une revue des connaissances sur la serpentinite et son principal produit, la serpentine, est présentée. En premier lieu, nous décrirons rapidement les contextes dans lesquels la serpentine se forme. Les différentes variétés de serpentinites seront ensuite présentées ainsi que les réactions de serpentinite afin de mettre en avant les changements des propriétés physico-chimiques de la lithosphère induits par la réaction de serpentinite. Enfin, le rôle de la serpentine dans les circulations de fluides à l'échelle de la croûte et du manteau depuis les zones de divergences jusqu'aux zones de convergences sera présenté avec un accent particulier sur le cycle des éléments mobiles.

I.A. La serpentinitisation : des dorsales aux zones de subduction

C'est en période de guerre froide, au milieu du XX^{ème} siècle, que, dans une course à l'exploration des océans, la cartographie des fonds sous-marin par sonar met au jour la présence de grandes chaînes de montagne scindant les océans du globe en deux : les dorsales océaniques sont découvertes (Heezen et al., 1959). Elles sont dès lors considérées comme le lieu où l'accrétion océanique a lieu (Pitman and Talwani, 1972) et constituent un élément central pour expliquer la théorie de la tectonique des plaques. Cette théorie géologique avait été proposée dès le début du XX^{ème} siècle par Alfred Wegener mais n'avait pu se développer durant près de 50 ans faute de preuves, les océans restant un vaste mystère.

Dès lors les campagnes exploratrices se multiplient et la connaissance des fonds océaniques se précise avec les premières imageries et les premiers échantillonnages du fonds des océans. Ces études révèlent un environnement magmatique parsemé de sources hydrothermales chaudes (Corliss, 1971; Fouquet et al., 1997). Le plancher océanique est en effet dominé par la présence de basalte et de gabbro mais également de roches mantelliques riches en minéraux ferromagnésiens (ultramafiques). Les sources hydrothermales sont le témoin de la circulation d'eau de mer à travers le plancher océanique. Ces circulations, formant des cellules hydrothermales (McCaig and Harris, 2012), sont favorisées par la présence de failles et de fractures. Les roches mantelliques affleurant au fond de l'océan ou impliquées dans ces cellules hydrothermales sont sujettes à une réaction chimique au contact de l'eau de mer ou des fluides hydrothermaux. Cette réaction qui va transformer les minéraux primaires des péridotites mantelliques (olivine et pyroxène essentiellement) est appelée serpentinitisation (Moody, 1976). La serpentinite est la roche résultant de la réaction de serpentinitisation. Elle tire son nom du latin *serpentinus*, qui se réfère à sa couleur verte et son aspect parfois proche d'écailles de serpent. Elle est principalement formée par un minéral appelé serpentine.

La serpentinitisation intervient principalement dans deux grands types d'environnement sur terre : en contexte divergent au niveau des dorsales océaniques et au niveau des zones de convergence (Kerrick, 2002). Dans ces deux

environnements, la lithosphère est la plus déformée et elle est donc la plus sujette aux circulations de fluides (Figure I.1).

Les zones de subduction constituent le lieu de recyclage de la croûte océanique serpentinisée. Elles sont principalement localisées autour de l'océan Pacifique qui est de ce fait bordé par une frange où l'activité volcanique est très intense appelée « ceinture de feu » (Figure I.2). En outre, la déshydratation des serpentines joue un grand rôle dans l'activité volcanique observée dans ces environnements (voir section I.D).

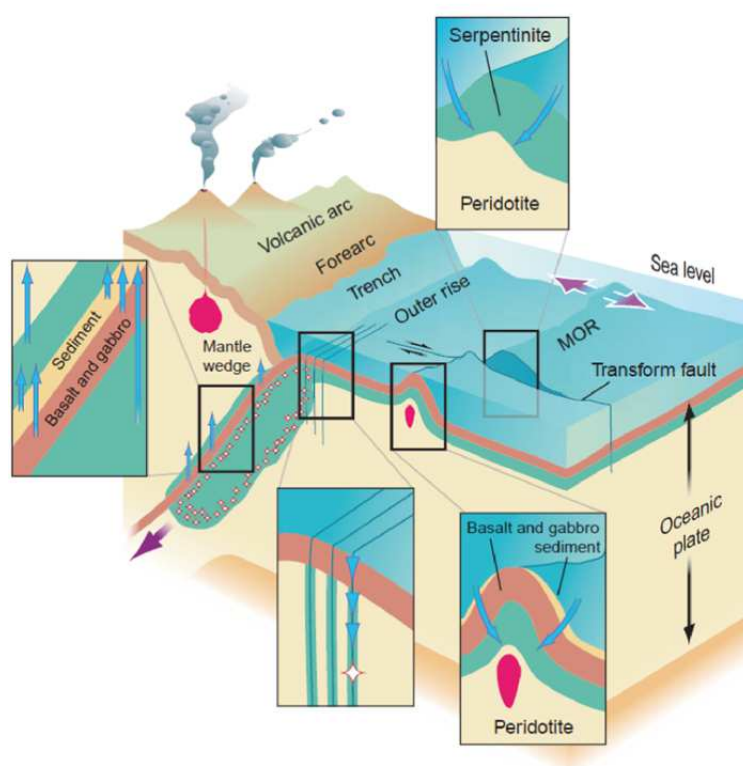


Figure I.1: Schéma représentant les deux grands environnements où se produit la serpentinitisation, au niveau des dorsales océaniques et au niveau des zones de subduction, d'après Kerrick, (2002).

La découverte des fonds océaniques a permis de mettre en évidence une activité biologique luxuriante au niveau des sites hydrothermaux (Figure I.3) dans un environnement a priori hostile où la photosynthèse n'opère pas. Cette découverte place les sources hydrothermales comme le berceau potentiel pour l'apparition des premières chaînes carbonées complexes puis de la vie sur terre (Baross and Hoffman, 1985; Boetius, 2005; Martin et al., 2008; Schrenk et al., 2004, 2013).

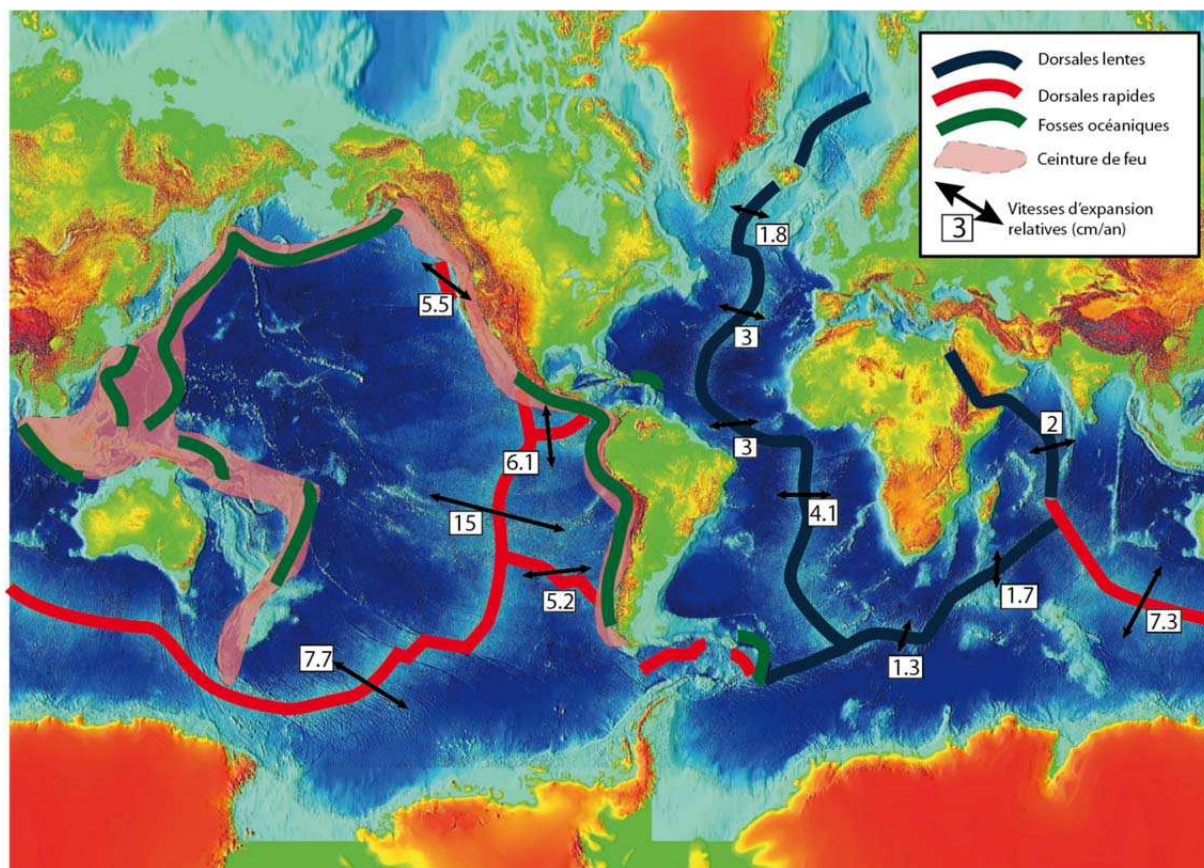


Figure I.2 : Les dorsales océaniques à la surface du globe et leur dynamique ainsi que les principales zones de subduction matérialisées par la présence d'une fosse océanique. (Fond topographique issu des données du National Geophysical data center for Marine Geology, <http://www.ngdc.noaa.gov/>). Données de vitesses d'expansion issues des études de Dick et al. (2003) et DeMets et al. (1990).

Cet écosystème très riche explique l'engouement des scientifiques pour mieux connaître les fonds océaniques : la serpentinisation est donc actuellement l'une des réactions d'altération la plus connue et la plus étudiée. Nous verrons plus tard que la serpentine joue un rôle majeur à différentes échelles spatiales et temporelles, notamment pour la circulation de fluides à l'échelle de la lithosphère océanique et du manteau supérieur. Pour ces raisons la serpentine est toujours beaucoup étudiée à tous les niveaux, à la fois en géophysique et en bio-géochimie.

I.A.1. La serpentinisation océanique

Les dorsales médio-océaniques sont le lieu privilégié où se forme la croûte océanique. L'ensemble des dorsales constitue la plus longue chaîne de montagne du globe, longue de près de 60000 km, avec des altitudes sous le niveau marin comprises entre -2000 m et -3000 m. Au niveau de cette chaîne de montagne, les remontées de magma mantellique, associées à du volcanisme plus ou moins intense, engendrent ce

que nous avons précédemment nommé l'accrétion de plancher océanique. Ce mécanisme d'accrétion se traduit par un écartement de la lithosphère de part et d'autre de l'axe de la dorsale océanique, processus appelé divergence océanique. En fonction de l'activité magmatique, la vitesse d'écartement peut être de quelques millimètres à une dizaine de centimètres par an (Dick et al., 2003; Haymon et al., 1991; Pitman and Talwani, 1972). On peut alors distinguer les dorsales dites rapides (vitesse d'expansion $> 5 \text{ cm.an}^{-1}$) ou lentes (vitesse d'expansion $< 5 \text{ cm.an}^{-1}$ Figure I.2). Cette qualification est directement associée à la production de matière qui les caractérise. Selon Dick et al. (2003), près d'un tiers des dorsales sur Terre ont une vitesse les caractérisant comme « lentes », par exemple la ride médio-atlantique et sud-ouest indienne. Dans certains cas, la vitesse d'expansion est très faible ($< 2 \text{ cm an}^{-1}$), on parle dans ce cas de dorsale « ultra-lente ». Cette caractéristique est observable sur certains segments de la ride sud-ouest indienne (Dick et al., 2003; Ligi et al., 1999; Mitchell et al., 2000) ou de la dorsale nord-atlantique au nord de l'Islande.



Figure I.3: Image d'une source hydrothermale sous-marine construite sur des roches ultrabasiques en mer des caraïbes (Mid Cyaman Rise). A noter, la décharge de fluides hydrothermaux (à gauche). La biomasse que constitue l'activité microbienne chimio-synthétique allimente une communauté de crevettes inféodées à ce milieu à plus de 2500 m de profondeur. Crédit photo: NOAA Okeanos explorer program, Mid Cayman Rise expedition (2011), d'après McCollom and Seewald, (2013).

La vitesse d'expansion contrôle la morphologie de la dorsale, la proportion et l'organisation des unités géologiques qui la compose. L'écartement des deux blocs océaniques, associé à la remontée de matériel magmatique, est accommodé par un jeu complexe de failles normales et de failles d'échelle crustale. Les dorsales peuvent être très irrégulièrement découpées par des failles transformantes, ayant pour effet de la segmenter. Dans le cas de la ride médio-atlantique (MAR), les segments peuvent atteindre une centaine de kilomètres et sont reliés entre eux par de grandes failles transformantes, avec un décalage longitudinal qui peut également atteindre la centaine de kilomètres.

Chaque segment présente une hétérogénéité structurale suivant l'axe du segment ou longitudinalement. Ces hétérogénéités sont détectées par la gravimétrie, des anomalies gravimétriques de Bouguer négatives sont observées au cœur des segments et très positives au niveau des zones transformantes (Cannat et al., 1991; Mamaloukas-Frangoulis et al., 1991). Ces résultats indiquent de fortes différences de lithologie le long d'un segment. L'accrétion est en effet plus importante au centre du segment et l'épaisseur de la croûte formée est ainsi plus grande qu'à l'approche des deux failles l'encadrant.

Dans ce contexte divergent, la serpentinisation est le plus souvent associée aux rides lentes, où le manteau supérieur est très proche de la surface voir même affleure. Les études réalisées sur des roches draguées au niveau de dorsales lentes ont conduit Hess (1962) à imaginer une couche mantellique partiellement serpentinisée, faisant partie intégrante de la croûte océanique. Il proposa l'isotherme 500 °C comme limite entre la croûte et le manteau. Ainsi, les roches refroidies en dessous de cette température sont intégrées à la croûte océanique.

La mise à l'affleurement de roches ultrabasiques peut se faire suivant deux processus distincts au niveau des rides lentes : soit tectoniquement, soit en raison de l'activité magmatique. Dans le premier cas, les roches, initialement sous la croûte gabbroïque, sont mises en contact avec l'eau de mer grâce au jeu de failles normales et transformantes (Figure I.4a). Ce cas est souvent observé le long des grandes failles transformantes au niveau de bassins nodaux (Aumento and Loubat, 2011; Bonatti, 1976; Bonatti et al., 1983; Cannat et al., 1991, 2003; Kelley et al., 2001). Le deuxième

mécanisme, associé à l'activité volcanique, résulte du fait que si le volcanisme demeure faible au niveau de la dorsale, la couche de basalte et de gabbro formée sur le manteau lithosphérique est discontinue (Lagabrielle and Cannat, 1990) (Figure I.4 b). De larges portions mantelliques se retrouvent ainsi à l'affleurement sur le fond océanique (Dick et al., 2003; Tucholke and Lin, 1994), ce qui est souvent le cas au niveau des dorsales lentes.

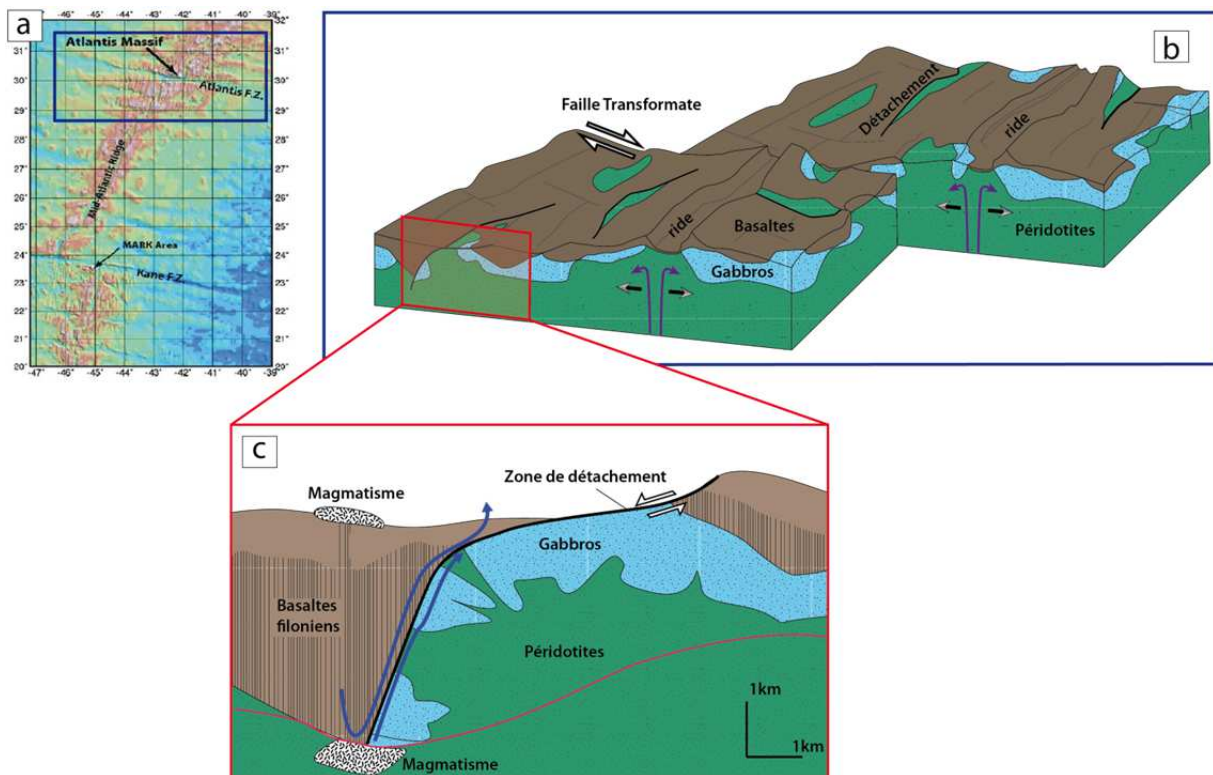


Figure I.4: Vision actuelle d'une ride lente : a) topographie du fond océanique au niveau de la ride médio atlantique mettant en évidence la présence d'une chaîne de montagne segmentée par de grandes failles transformantes, d'après Schroeder and John, (2004), b) schématisation des différentes lithologies et des discontinuités qui peuvent être observées au niveau d'une faille transformante et c) focus sur une zone de détachement, permettant la circulation de fluides hydrothermaux (flèches bleues) dans les périotites mantelliques, modifié d'après McCaig and Harris, (2012).

L'hydratation des périotites du manteau est principalement contrôlée par la circulation d'eau de mer à travers des fractures ou des détachements (McCaig and Harris, 2012) qui facilitent la circulation de fluide (Figure I.4c). À faible profondeur, la serpentinisation est contrôlée par ce système hydrothermal convectif ouvert (Fryer, 2002); les phases associées à la serpentine sont le talc, la magnétite, la brucite, l'amphibole ou la chlorite qui remplacent les minéraux de la périotite (olivine, ortho/clinopyroxène). Cette serpentinisation statique aboutit en général à la formation de textures d'altérations pseudomorphiques de type mesh ou bastite (Wicks

et al., 1977), dont un exemple est présenté sur Figure I.5. Les meshes sont le résultat de la fracturation hiérarchique de l'olivine (Plümper et al., 2012), aboutissant à la formation d'un maillage caractéristique où quelques cœurs d'olivines résiduels peuvent être observés. Ce maillage peut être souligné par la précipitation d'oxydes de fer aux joints de grains. Les bastites sont d'anciens phénocristaux de pyroxène remplacés par de la serpentine, les empreintes de clivages du minéral primaire étant parfois encore observables (Figure I.5).

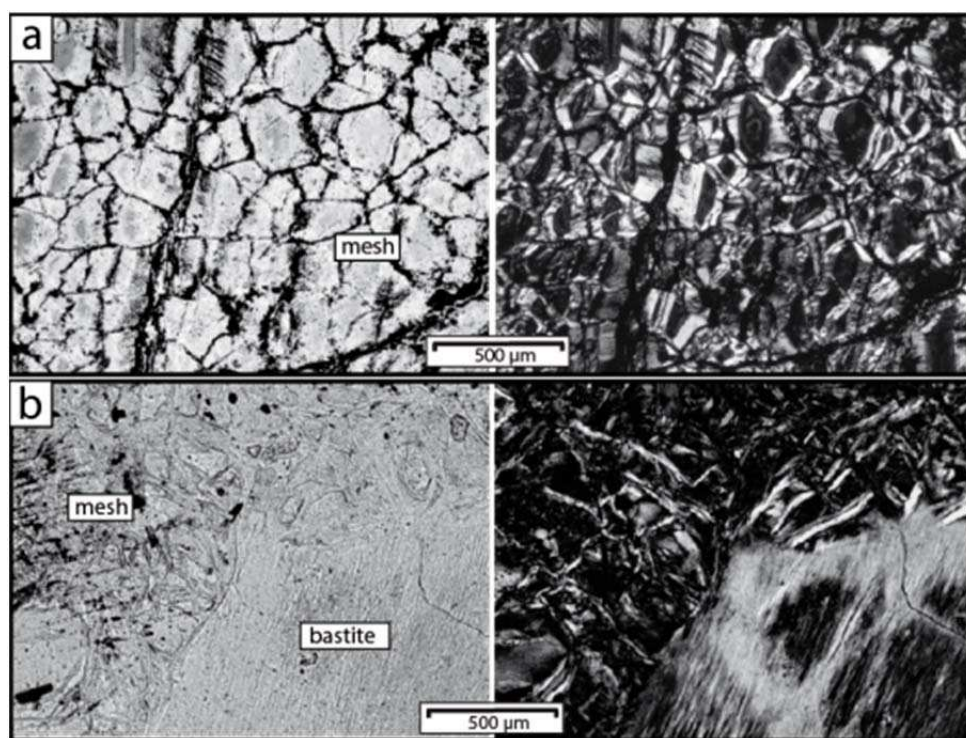


Figure I.5: Textures pseudomorphiques : a) de type mesh et b) de type mesh et bastite en lumière polarisée non analysée (LPNA) à gauche et en lumière polarisée analysée (LPA) à droite (modifié d'après Lafay et al., 2013a).

Dans le cas des dorsales rapides, la croûte formée est plus épaisse et les roches sont soumises à un fort gradient thermique (Mével, 2003). Le contrôle tectonique de la pénétration de l'eau dans les péridotites du manteau à des profondeurs importantes (entre 2 et 8 km) engendre des fractures thermiques et entraîne l'hydratation de l'olivine en premier lieu pour former la texture mesh à des températures inférieures à 300 °C (Andreani et al., 2007). A ce niveau, 50% de l'hydratation totale s'effectue dans un système considéré comme fermé, la serpentinisation progresse de manière diffusive à travers les grains d'olivine et se caractérise par la génération de nouveaux types de veines, associés à l'avancement de la serpentinisation.

I.A.2. La serpentinisation en contexte convergent

Les zones de convergence font partie intégrante du grand cycle géodynamique qui induit le recyclage du matériel océanique produit au niveau des dorsales, dont la serpentinite (Figure I.6).

Lors du passage en subduction de la croûte océanique, la flexure de la plaque perpétue le processus de serpentinisation océanique. Les fluides circulent le long de failles réactivées ou de nouvelles failles propageant la serpentinisation sur toute l'épaisseur de la croûte (Faccenda et al., 2008; Kerrick, 2002; Ranero et al., 2005). Des fragments se détachent de la plaque océanique et se retrouvent ainsi insérés dans le prisme d'accrétion, formant un mélange entre les ophiolites et les sédiments rabotés depuis la surface de la plaque.

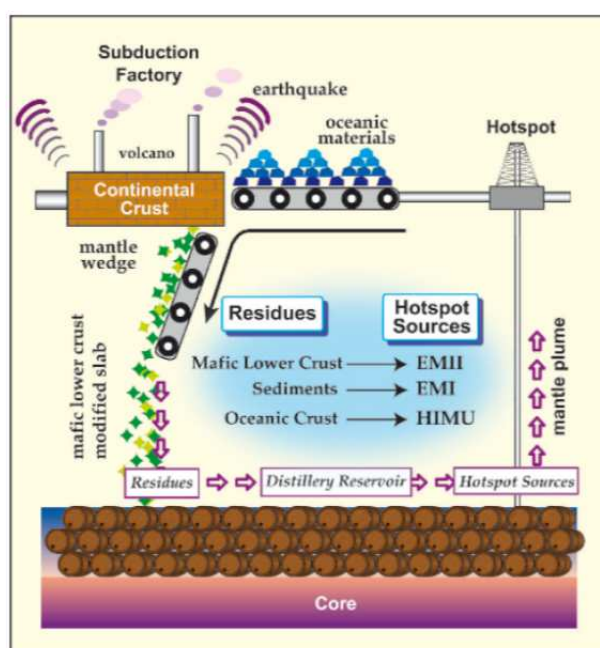


Figure I.6: Vision schématique du cycle géodynamique global depuis l'accrétion jusqu'à la subduction (Tatsumi, 2005) mettant en évidence la création de matériel océanique et le recyclage de cette croûte océanique au niveau des zones de subduction contribuant de manière indirecte à la création de la croûte continentale.

Les serpentinites entraînées en subduction présentent un passage progressif depuis l'association lizardite/chrysotile jusqu'à l'antigorite. Ces différents types de serpentines seront présentés dans la section suivante (I.B). L'ensemble de la croûte se déshydrate, d'abord les sédiments, les basaltes et les gabbros puis les serpentinites à plus forte profondeur (Rüpke et al., 2002). Ce processus joue un rôle primordial au

sein même du slab, mais également dans le coin mantellique et dans la plaque chevauchante.

Le coin mantellique sus-jacent recueille alors une partie des fluides libérés par le slab et il est à son tour serpentinisé, formant un chenal de serpentine au-dessus de la plaque plongeante (Peacock, 1993). Hilairet and Reynard, (2009) proposent deux niveaux dans ce chenal de subduction : un en surface épais de 8-10 km où les forces de flux dominant, un plus profond de 2-3 km d'épaisseur où les forces de densité dominant. Ce chenal serait stable jusqu'à plus de 650 ° C et 6 GPa (≈ 150 km) qui correspond à la limite de stabilité de l'antigorite (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder et al., 2001). Les données géophysiques, témoignant d'une zone à vitesse réduite en surface du slab, appuient cette théorie d'une zone hydratée dans le coin mantellique (Rondenay et al., 2008).

I.B. Variétés de serpentine

La serpentine fait partie du groupe des phyllosilicates et ce minéral constitue l'essentiel de la serpentinite. Ce minéral a la particularité de contenir de l'eau structurale et sa composition idéale est $\text{Mg}_3\text{SiO}_5(\text{OH})_4$. Elle est représentée par plusieurs polymorphes stables à différentes conditions de pression et de température (Figure I.7).

La structure cristallographique de la serpentine est marquée par l'alternance d'une couche tétraédrique (T) silicatée et d'une couche octaédrique (O) magnésienne (motif TO). De ce fait, la serpentine est caractérisée par une succession de plan d'une épaisseur de 7 angström ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$). Il existe un décalage entre les couches octaédriques et tétraédriques, de ce fait les serpentines présentent plusieurs processus pour compenser ce déséquilibre paramétrique. Cela donne les différentes variétés observables dont les trois principales formes sont le chrysotile, la lizardite et l'antigorite (Figure I.8). Ces variétés sont issues de la serpentinitisation de pyroxènes (ortho/clino) ou d'olivines. A ces différentes variétés peut s'ajouter une autre forme fibreuse, la serpentine polygonale ainsi que la serpentine polyhedrale (Andreani et al., 2008; Baronnet et al., 2007). Les connaissances actuelles sur la structure des

serpentes sont issues d'études par diffraction des rayons X et microscopie électronique à transmission (Mellini and Zanazzi, 1987; Mellini, 1982).

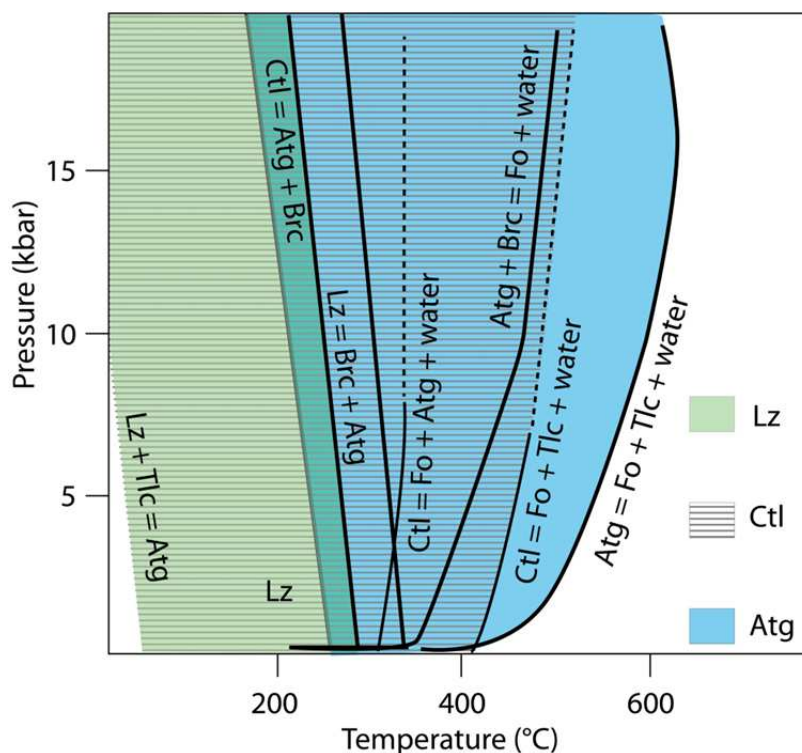


Figure I.7: Diagramme pression température entre le chrysotile (Ctl), l'antigorite (Atg), la brucite (Brc), le talc (Tlc) et la forsterite (Fo), d'après les données de (Berman et al., 1986; Evans, 2004; Mével, 2003; O'Hanley et al., 1989). Notons que le chrysotile est stable sur une grande gamme de température ce qui mène certains auteurs à le considérer comme une phase métastable dans toute la gamme pression température.

La lizardite

La lizardite est le polymorphe le plus observé des serpentines. Cette variété présente une structure planaire. C'est une variété trouvée dans la lithosphère océanique ou dans les roches de bas degré métamorphique. Elle se présente sous la forme de plaquette. Sa maille cristalline et sa structure atomique en 3D ont été finement caractérisées (e.g. Mellini and Zanazzi, 1987).

Une légère rotation des tétraèdres (Figure I.8 et Figure I.9) compense le désaccord paramétrique souligné plus tôt et conduit à cette structure planaire caractéristique de la lizardite (e.g. Wicks and Whittaker, 1975), proche de la structure classique des phyllosilicates.

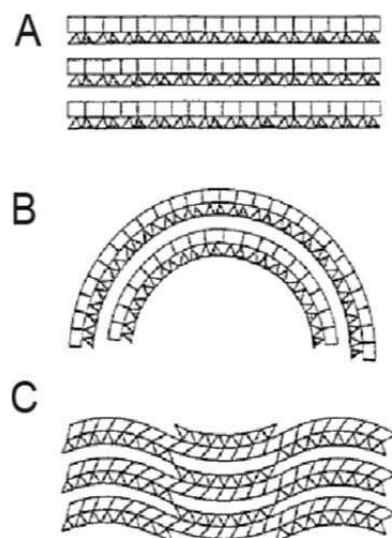


Figure 1.8: Structures cristallographiques A) de la lizardite, B) du chrysotile et C) de l'antigorite. Les triangles représentent les tétraèdres silicatés et les carrés symbolisent les octaèdres magnésiens d'après Mével et al. (2003)

Le fer ferrique peut être incorporé dans la serpentine en position octaédrique ($2\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow 3\text{Fe}^{2+}$) et/ou tétraédrique ($2\text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+}$) (Marcaillou et al., 2011). Il apparaît que le désaccord paramétrique entre la géométrie des tétraèdres et des octaèdres peut être compensé par ce genre de substitution cationique conjointement dans les tétraèdres et les octaèdres, comme pour l'aluminium ou le nickel par exemple (O. Grauby, communication personnelle).

La structure de la lizardite semble donc stabilisée par l'incorporation de fer ferrique. En général, le chrysotile contient moins de fer ferrique que la lizardite (O'Hanley and Dyar, 1998; Wicks and Plant, 1979).

Une variété de serpentine alumineuse, l'amésite, présente aussi une structure planaire similaire à la lizardite. Elle forme, avec la lizardite, une solution solide qui varie avec le pourcentage d'aluminium contenu dans la structure. Notons que l'amésite est aussi utilisée en thermodynamique en tant que pôle alumineux des chlorites. Toutefois, considérant sa cristallographie, il s'agit véritablement d'une variété de serpentine.

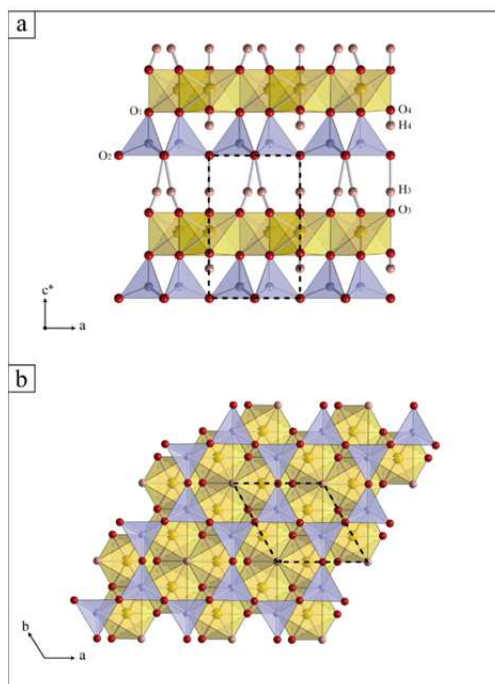


Figure I.9: Structure de la lizardite, les tétraèdres et les octaèdres sont respectivement représentés en violet et en jaune : a) vue suivant l'axe b et b) suivant l'axe c, d'après Auzende, (2003).

Le chrysotile

Le chrysotile présente une structure cylindrique et est présent sous forme de fibres ou baguettes creuses, du fait de l'enroulement de ses feuillets (Figure I.10). Cet enroulement se fait suivant l'axe cristallographique X (ortho et clino chrysotile) ou Y (parachrysotile) (Whittaker, 1956a, 1956b, 1956c).

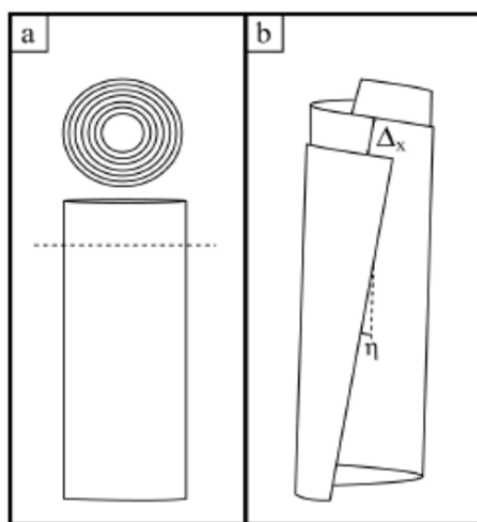


Figure I.10: schéma de l'enroulement a) cylindrique et b) en spirale du chrysotile, d'après Auzende (2003).

L'orthochrysotile et le clinochrysotile, caractérisés par une rotation de 180° entre les feuillets, sont considérés comme des polytypes et tous les intermédiaires sont possibles, périodiques ou non. L'enroulement des feuillets étant irrégulier et pouvant présenter des désordres ou des rotations, une caractérisation unique du chrysotile est difficile. Le chrysotile est observé depuis longtemps (Pauling, 1930), a ensuite été caractérisé par microscopie électronique (Yada, 1967) ce qui a permis de distinguer deux types d'enroulement des feuillets : cylindrique et en spirale (Figure I.10). La lizardite et le chrysotile sont considérés comme polymorphes mais pas l'antigorite (Wicks and Whittaker, 1977).

De part sa structure, le chrysotile est classé parmi les amiantes et son utilisation ainsi que son exploitation sont désormais réglementées.

L'antigorite

L'antigorite est la variété de serpentine de haute pression, stable jusqu'à $650-700^\circ\text{C}$ (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder et al., 2001). Cette variété possède la structure minérale la mieux organisée (Padrón-Navarta et al., 2008), sous forme de feuillets à changement de polarité périodique (Figure I.8c et I.11). Elle est considérée comme monoclinique. L'antigorite remplace la lizardite ou le chrysotile préexistant quand la serpentinite est soumise à un métamorphisme prograde dans des conditions de pression et de température supérieures à celles du faciès schiste vert (Moody, 1976). L'antigorite présente souvent une texture non pseudomorphique et se présente sous la forme de lames pénétratives à travers la texture, à la différence des deux autres variétés de serpentine (Auzende et al., 2006).

Sa structure est caractérisée par des ondulations correspondant à une inversion régulière des feuillets. La longueur d'onde de ce renversement est appelé également un polysome (Figure I.11). Ces rotations induisent une grande complexité structurale de l'antigorite en 3 dimensions et la présence de nombreux polytypes (Auzende et al., 2006; Capitani and Mellini, 2004; Dódony et al., 2002; Grobéty, 2003).

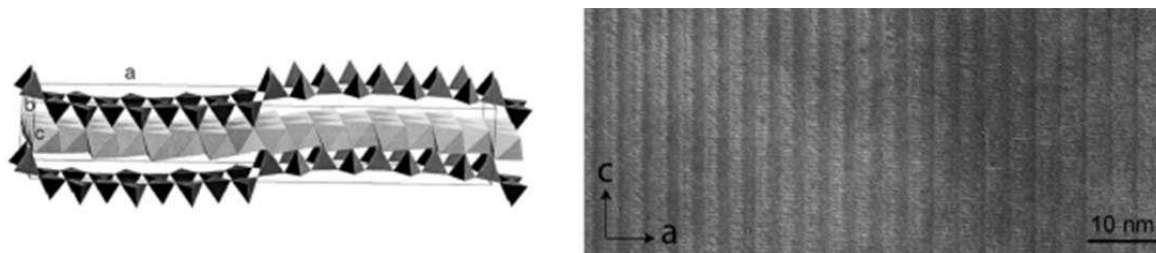


Figure I.11: Schéma de la structure de l'antigorite avec un polysome de $m = 17$ tétraèdres (à gauche) d'après Wunder et al., (2001) et microphotographie haute résolution en microscopie électronique à transmission d'une antigorite alpine (Monviso) suivant la direction $[010]$ à droite, d'après Auzende et al., (2006).

A noter que la carlosturanite, découverte par l'équipe de Compagnoni (Compagnoni et al., 1985; Mellini and Zussman, 1986; Mellini et al., 1985) est une variété d'antigorite plus riche en eau mais également en quelques éléments mineurs comme le chrome, le titane et le manganèse. Cette variété possède des lacunes dans les feuillets tétraédriques ce qui provoque un appauvrissement en silicium (vacances dans le feuillet tétraédrique). La carlosturanite présente la même structure que l'antigorite mais peut en être distinguée par cliché de diffraction au microscope électronique à transmission.

La serpentine polygonale

Des études précurseurs ont mis en évidence la présence d'une variété de serpentine fibreuse caractérisée par une structure polygonale. Cette variété est peu décrite et rarement différenciée comme une variété à part entière dans les études d'échantillons naturels. De plus, ces études n'ont souvent pas une résolution suffisante pour la différencier du chrysotile ou de la lizardite. En effet, sa structure est caractérisée par des alternances de feuillets octaédriques et tétraédriques proches de celle de la lizardite et agencés en secteurs (15 ou 30) induisant une morphologie proche de celle du chrysotile (Cressey et al., 2010; Devouard, 1995; Zussman et al., 1957, Figure I.12). Les fibres formées ont donc des propriétés intermédiaires entre le chrysotile et la lizardite lors d'analyses en diffraction des rayons X ou spectroscopie infrarouge. La serpentine polygonale semble être la serpentine stable faisant suite au chrysotile lorsque le diamètre des fibres de chrysotile excède 100 nm. Notons que la serpentine polygonale, peut avoir un diamètre inférieur à 100 nm (Yada and Liu, 1987).

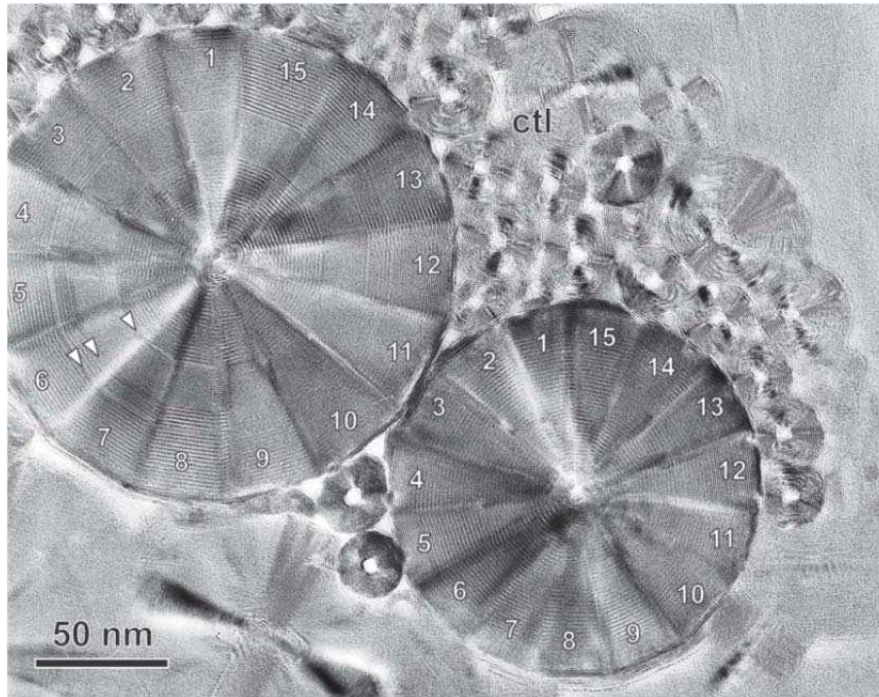
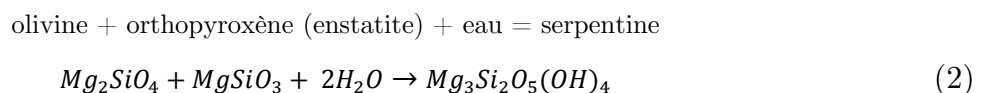


Figure I.12: Observation au microscope électronique à transmission à haute résolution de serpentine polygonale à 15 secteurs et de chrysotile (ctl), d'après Barronet et Devouard (2005).

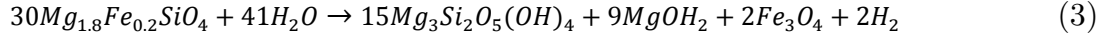
I.C. Réaction de serpentinitisation

Il existe un grand nombre de réactions qui décrivent la formation de serpentine (Allen and Seyfried, 2003; Evans, 2004; Johannes, 1968, 1969; O'Hanley, 1991). Il est donc difficile d'établir une composition chimique standard pour les serpentines car les conditions physico-chimiques (composition chimique et nature des minéraux primaires, température, pression, pH, conditions d'oxydo-réduction) contrôlent en grande partie la composition chimique de la serpentine produite. La réaction de serpentinitisation la plus simple peut être exprimée dans un système purement magnésien de cette manière :

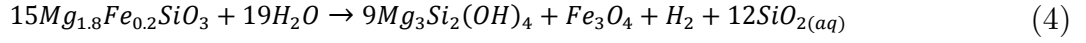


Cette réaction exothermique entraîne l'altération d'olivine et d'orthopyroxène en présence d'eau pour former de la serpentine. En général, comme les minéraux primaires de la péridotite contiennent du fer, la réaction est un peu plus complexe et peut s'exprimer pour l'altération d'une forsterite ($\text{Fo}_{0.9}$) et de l'orthopyroxène:

olivine + eau = serpentine + brucite + magnétite + hydrogène



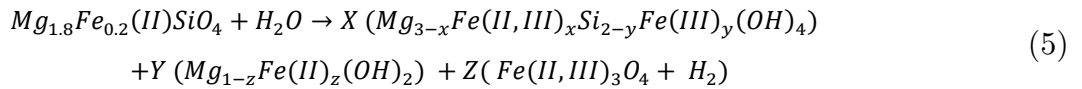
orthopyroxène + eau = serpentine + magnétite + hydrogène + silice



Ces réactions n'impliquent pas seulement la formation de serpentine. Dans le cas de l'altération de l'olivine, l'hydroxyde de magnésium (la brucite) est produit et dans le cas de l'altération de l'orthopyroxène, un excès de silice est libéré en solution. Dans les deux cas, la formation de magnétite, qui est un minéral ubiquiste de la réaction de serpentinisation est observée. Une des particularités notables de ces réactions est la production d'hydrogène dans ces systèmes ferromagnésiens (Marcaillou et al., 2011; McCollom and Bach, 2009; Schroeder et al., 2002). Un mélange entre les réactions (3) et (4) gouverne généralement la réaction de serpentinisation (réaction 1) suivant la composition du protolithe (péridotite). Dans ces deux réactions, l'incorporation du fer dans la brucite ou dans la serpentine en position tétraédrique et/ou octaédrique n'est pas prise en compte. Sous ce postulat, Malvoisin et al., (2012a, 2012b) estiment de manière indirecte le taux d'avancement de la réaction de serpentinisation de façon très précise, en quantifiant la quantité de magnétite produite par méthode magnétique.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous focaliserons sur l'altération de l'olivine, qui sera le minéral utilisé lors de nos expériences de serpentinisation. Dans un système contenant du fer la réaction d'altération d'une olivine $Fe_{0.9}$ peut s'exprimer rigoureusement ainsi :

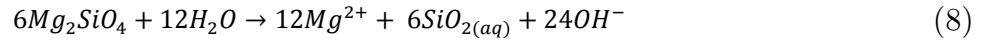
olivine (Fe(II)) + eau = serpentine (Fe(II,III)) + brucite (Fe(II)) + magnétite (Fe(II,III)) + hydrogène



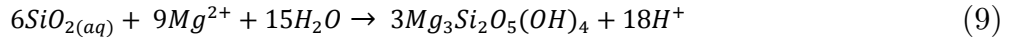
Les rapports stœchiométriques X, Y et Z dépendent des quantités x, y et z correspondant aux quantités de fer ferrique (III) et ferreux (II) piégés dans les différentes phases produites. Le fer ferrique formé durant cette réaction peut se décomposer suivant les deux demi équations suivantes :



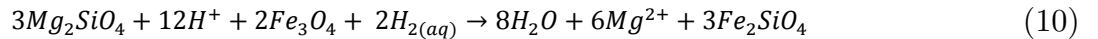
Le fer ferrique produit durant l'altération de l'olivine, piégé dans la magnétite et également dans la serpentine possède un fort lien avec la production d'hydrogène. De ce fait l'étude de la production d'hydrogène associée à la serpentinisation est de plus en plus étudiée (Marcaillou et al., 2011). Un des inconvénients de la méthode magnétique, qui ne considère pas l'incorporation du fer dans la brucite et dans la serpentine est par exemple une sous-estimation du taux de réaction ainsi que de la production d'hydrogène induite par la réaction (Andreani et al., 2013). La réaction de serpentinisation influence également le pH du fluide réactionnel. A basse température (< 300 °C) en présence d'eau, Palandri and Reed, (2004) ont montré que l'altération de l'olivine en condition neutre ou acide entraîne la libération en solution d'une grande quantité d'ions OH^- suivant la réaction de dissolution :



L'augmentation de l'activité des OH^- entraîne une augmentation du pH jusqu'à ce que la sursaturation vis-à-vis des produits de réaction soit obtenue. La précipitation de la serpentine contrebalance le pH en libérant des protons en solution, via la réaction de précipitation suivante :



La réaction de dissolution/précipitation est caractérisée par un excès de Mg et de OH^- permettant la précipitation de la brucite. À plus haute température l'olivine devient stable et l'équilibre entre la forstérite, la magnétite et l'olivine porteuse de fer (la fayalite) contrôle l'activité en dihydrogène (H_2) et agit ainsi sur le pH en contrôlant l'activité en H^+ .



Par la réaction (10) décrite par Allen and Seyfried (2003), les auteurs montrent que si l'activité en Fe, Si et Mg vis-à-vis des phases en présence reste stable, le pH est fonction de l'activité en H_2 . De plus, à haute température et en présence de pyroxène (très loin de son équilibre) ces mêmes auteurs indiquent qu'un excès de silice en solution est produit durant la serpentinisation. Cela complexifie la réaction en induisant la précipitation de talc tamponnant cet excès de silice. Cette réaction se caractérise par une diminution du pH. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux expérimentaux montrant que la formation de talc est favorisée par

de fortes activités en SiO_2 , MgO et H^+ dans l'eau de mer (Hébert et al., 1990) ainsi que avec les observations d'assemblages serpentine-pyroxène-talc en milieu naturel (Bonatti et al., 1970; Miyashiro et al., 1969).

La réaction de serpentinisation est donc contrôlée à la fois par la minéralogie du protolithe et la température. Dans la nature, une très grande diversité de sources hydrothermales est observée avec deux principaux pôles : des sources à faible pH et fortes températures (par exemple, le site de Logatchev, Charlou et al., 2002; Schmidt et al., 2007) et des sources à fort pH avec de plus faibles températures (par exemple, le site de Lost City, Foustoukos et al., 2008; Ludwig et al., 2006).

Cette caractéristique notable vient directement du fait que, le pH des fluides étant lié à la nature des réactions qui se produisent, il est généralement directement lié à la température. Cependant, peu d'études se sont intéressées au rôle du pH sur la réaction de serpentinisation (Janecky and Seyfried Jr., 1986).

Implications

Du fait de l'hydratation décrite plus haut et considérant une serpentinisation isochimique, les transformations minérales dues à la serpentinisation entraînent une diminution de la masse volumique de la roche à 2.6 g.cm^{-3} , alors que celle de la péridotite est de 3.3 g.cm^{-3} . En conditions isochimiques, une augmentation du volume de la roche de 35 à 48 % est observée (Andreani et al., 2007; Coleman, 1971; Hébert et al., 1990; O'Hanley, 1991). Cette augmentation de volume engendre des surpressions locales qui peuvent être suffisantes pour créer des fractures dans l'olivine (Kelemen and Hirth, 2012). La formation de fracture s'initie par des puits de dissolution (etch pits, Plümper et al., 2012). La fracturation s'organise généralement de façon hiérarchique (Bohn et al., 2005a, 2005b; Malthe-Sørenssen et al., 2006) et facilite le transport de fluide au sein de la roche agissant positivement sur la réaction de serpentinisation. Cette fracturation forme une géométrie particulière en maillage (mesh) trois dimension (Iyer et al., 2008) (Figure I.5).

La serpentinite est une roche très peu visqueuse. La résistance des péridotites peu serpentinisées (à seulement 20 %) est similaire à celle d'une péridotite totalement serpentinisée (Christensen, 2004; Escartin et al., 2001). La rhéologie de la plaque

subduite se trouve donc changée à grande échelle, à cause du remplacement de l'olivine par la lizardite/chrysotile en contexte océanique, puis de la transition depuis l'association lizardite/chrysotile vers l'antigorite pendant la subduction. Ce changement a un impact sur la propagation des ondes sismiques et provoque une grande anisotropie dans la plaque plongeante (Bezacier et al., 2010; Hilairet and Reynard, 2009; Reynard et al., 2007)

La faible densité de la serpentinite, en plus de sa capacité à stocker et transporter l'eau ainsi que de sa faible viscosité en fait une roche qui gouverne les processus de transfert de matière et d'exhumation des roches de (ultra) haute pression (U)HP (Blake et al., 1995; Gorczyk et al., 2007; Guillot et al., 2009).

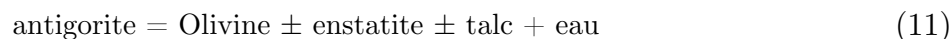
Les conditions physico-chimiques de serpentinitisation peuvent donc être très variables et la serpentine produite impacte grandement les propriétés de la lithosphère océanique. De plus, les hétérogénéités géochimiques des serpentines peuvent refléter la nature minéralogique du protholithe initial (Deschamps et al., 2010) et, en fonction du degré de serpentinitisation, de grandes variations géochimiques sont également observables. En général, une diminution de SiO_2 , et de $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{FeO})$ est associée au degré de serpentinitisation, ainsi que à la précipitation d'oxydes de fer.

Déserpentinisation

Au-delà d'une certaine pression et d'une certaine température la serpentine se déstabilise comme tout minéral, cette réaction est appelé déserpentinisation. Au niveau des zones de subduction, les isothermes sont fortement déformées par le plongement d'une lithosphère froide qui s'enfonce plus rapidement que la vitesse de conduction de la chaleur provenant du manteau. Le gradient thermique observé est dans ce cas de l'ordre de 5° à 10° par kilomètre (Peacock, 1996) et à 700 km on peut observer des différences de températures de l'ordre de 700°C entre le manteau et le cœur de la plaque plongeante (Stein and Stein, 1996). La serpentine est stable jusqu'à plus de 600°C (Berman et al., (1986); Evans et al., (1976), Figure I.7). En raison du faible gradient de température, cela correspond à une profondeur de 150 km, sachant que des études expérimentales montrent une limite de stabilité de l'antigorite à plus hautes températures (jusqu'à 750°C ; Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and

Schreyer, 1997). Durant leur passage en subduction, les serpentinites de la croûte subduite subissent donc plusieurs transitions de phase (Figure I.7) jusqu'à leur déstabilisation totale entre 150 et 200 km. Cette déserpentinisation est accompagnée de la libération de l'eau structurale qui était contenue dans la serpentine. Cette déshydratation constitue une source importante d'eau qui peut percoler dans le coin mantellique, pouvant ensuite être serpentinisé et fondre partiellement. Ce phénomène joue un rôle dans la formation des laves d'arcs et sur leurs signatures géochimiques (Hattori and Guillot, 2007; Scambelluri et al., 2001a, 2004, voir la partie I.D).

D'après la littérature (Evans, 1977; Evans et al., 1976; Trommsdorff et al., 1998), la réaction de déserpentinisation provoque la précipitation d'olivine et d'orthopyroxène et peut s'exprimer suivant la réaction :



La déstabilisation de l'antigorite peut donner une texture caractéristique, la texture spinifex, rappelant une arborescence, qui se présente sous la forme de grandes baguettes d'olivines/enstatites métamorphiques (Trommsdorff et al., 1998).

I.D. Rôle de la serpentine dans les circulations de fluides : cycle des éléments mobiles

Nous avons souligné que la réaction de serpentinitisation est conditionnée par des circulations de fluides et qu'elle entraîne l'hydratation des roches ultrabasiques à la fois en contexte convergent et divergent (Figure I.13). Les serpentines portent une signature (minéralogique et géochimique) particulière liée à leur formation à partir de l'interaction des roches mantelliques, considérées comme appauvries, avec l'eau de mer. Les serpentines constituent un excellent réservoir d'éléments traces, dits « mobiles », qui sont favorablement piégés dans la serpentine et, par la suite, transférés vers les zones de convergence où ils sont libérés à différentes profondeurs (Deschamps et al., 2013).

Les progrès en matière de géochimie analytique permettent actuellement de mesurer avec une grande précision (spatiale et abondance) les concentrations en éléments traces (ex. LA-ICP-MS, NanoSIMS, ToF-SIMS) dans les roches naturelles et

de mettre au jour les évolutions de la teneur en élément trace avec une grande précision et une bonne résolution. De nouveaux traceurs géochimiques parmi les éléments traces ont pu ainsi être mis en évidence (Agranier et al., 2007; Deschamps et al., 2011; Hattori et al., 2005; Marchesi et al., 2012; Scambelluri et al., 2001a, 2004b).

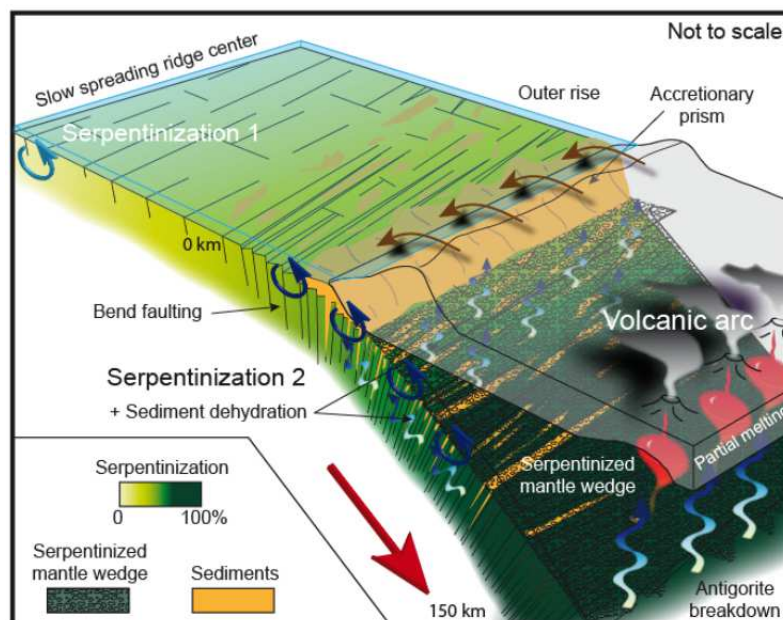


Figure I.13: Serpentinisation et échanges de fluides en contexte convergent (serpentinisation 2) d'après Deschamps et al. (2011). La fracturation importante lors de la flexure de la plaque plongeante favorise la circulation de fluide et la réactivation de failles normales générées à la ride océanique lors de la serpentinisation 1.

Les magmas d'arc sont généralement caractérisés par un fort enrichissement en éléments lithophiles (ex. Cs, Rb, Sr), en terres rares légères ainsi qu'en éléments mobiles (i.e. facilement mobilisables par des fluides, B, Li, As, Sb, U, Cl...) par rapport aux éléments ayant une incompatibilité équivalente. De plus les volcans d'arc magmatique ont généralement un caractère explosif du fait de l'enrichissement des magmas en éléments volatils (ex. Bebout, 1991; Fischer and Marty, 2005).

Ces enrichissements sont les témoins d'une source porteuse de ces éléments en profondeur, et, dans les modèles expliquant la géochimie des arcs volcaniques, le rôle de la serpentine est désormais mis en avant (Deschamps et al., (2011), Figure I.14). En effet, les serpentinites, qu'elles soient abyssales, issues du slab ou provenant du coin mantellique, présentent un enrichissement en éléments mobiles (Bonatti et al., 1984; Deschamps et al., 2010, 2011; Hattori and Guillot, 2003, 2007; Kodolanyi and Pettke, 2011; Kodolányi et al., 2012; Lafay et al., 2013a; Scambelluri et al., 2001b;

Vils et al., 2011, 2008) qui n'est pas similaire pour tous les éléments (Figure I.14). Les enrichissements observés reflètent une histoire plus ou moins complexe qui peut être marquée par plusieurs événements mais également un mécanisme de piégeage/relargage, et un fractionnement isotopique différent (ex. Bonifacie et al., (2008) et Wunder et al., (2010) respectivement pour le lithium et le chlore).

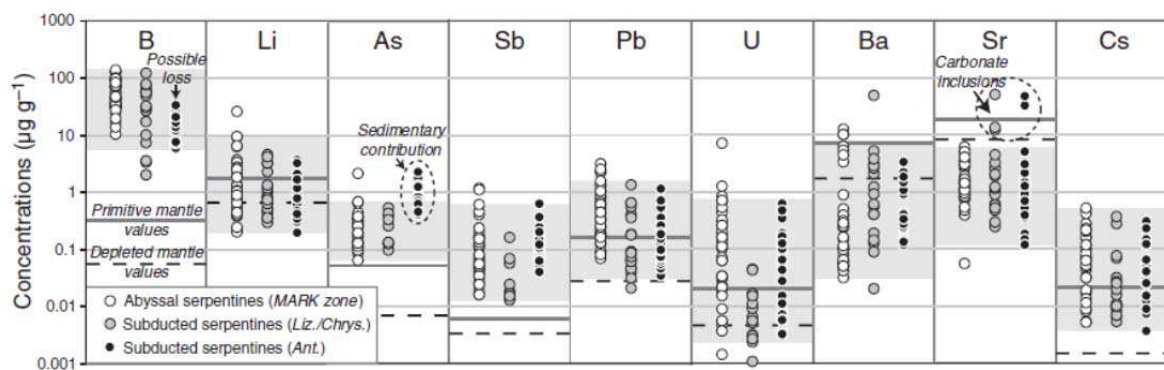
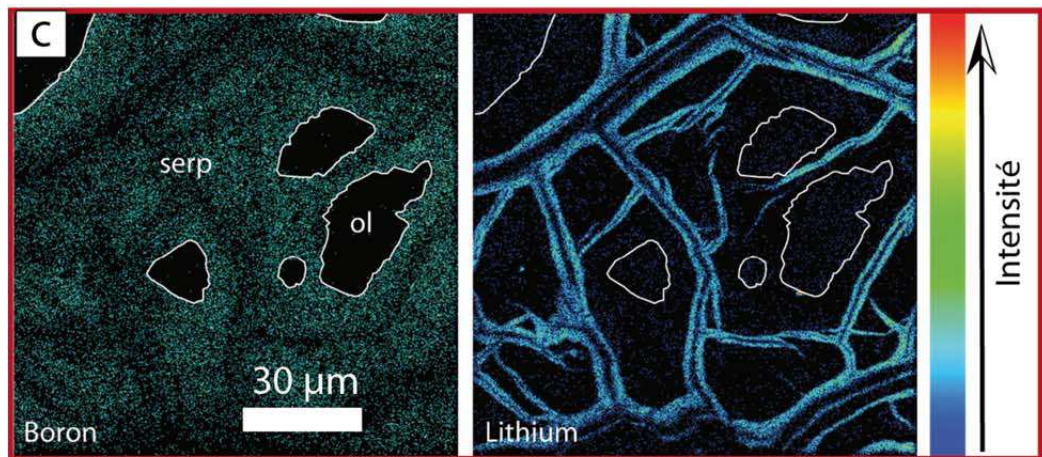


Figure I.14: Résultats de l'étude de Deschamps et al., (2011) révélant des enrichissements notables en certains éléments mobiles dans les serpentinites abyssales (MARK) et issues d'une ancienne plaque subductée (Antilles), la zone grisée représentant les valeurs typiques obtenues durant cette étude et les valeurs pour le manteau primitif et le manteau appauvri étant issues des études de McDonough and Sun (1995) et de Salters and Stracke (2004)

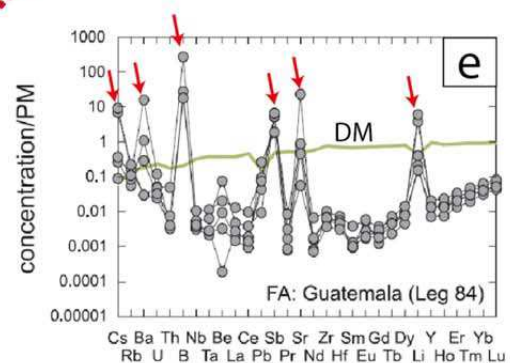
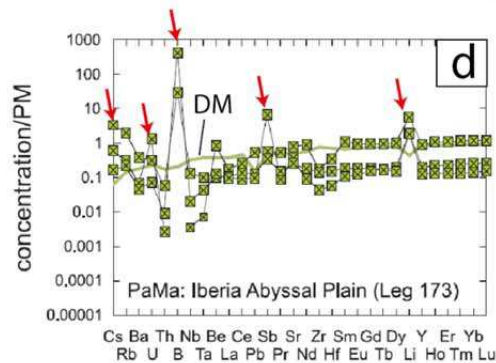
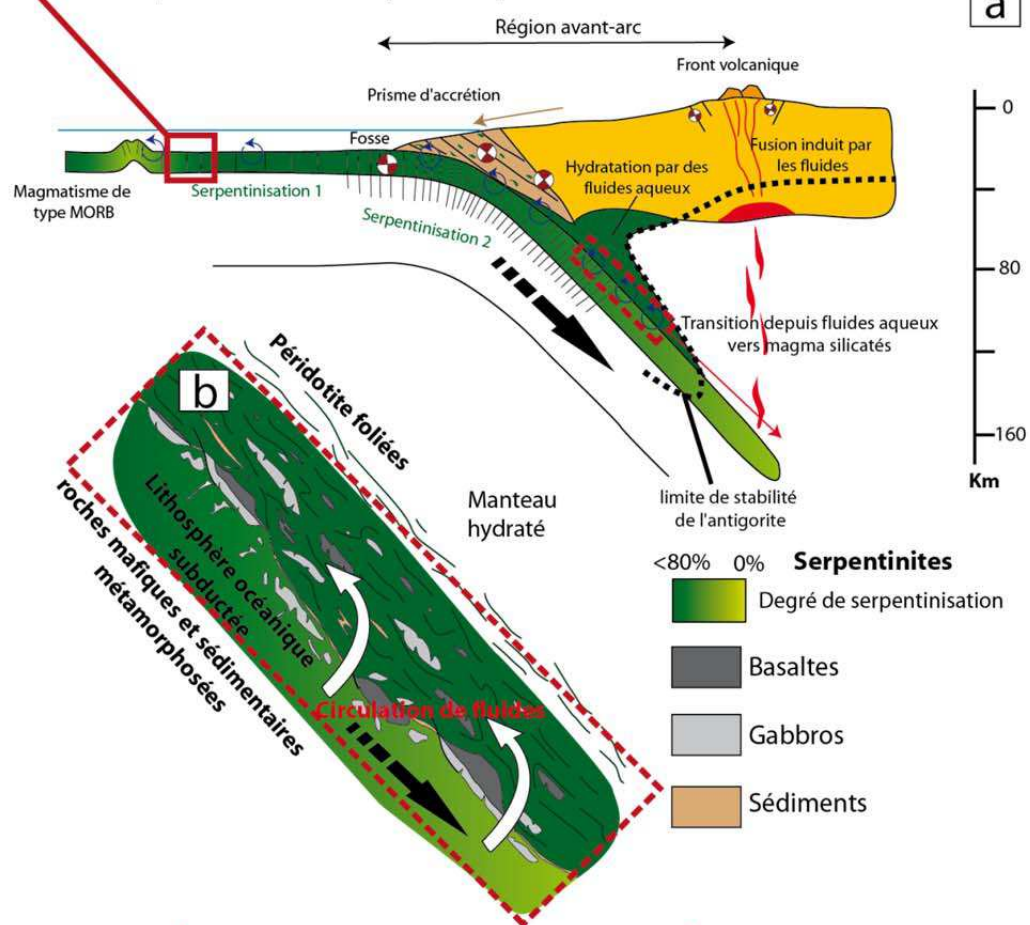
L'origine de la signature enrichie en éléments mobiles des serpentinites semble être dans un premier temps liée à l'altération de la péridotite au niveau des rides océaniques par l'interaction avec l'eau de mer et/ou de fluides hydrothermaux (Figure I.15c). Dans un second temps, les serpentinites abyssales (Figure I.15d) porteraient cette empreinte jusqu'aux zones de subduction où les premières transformations minéralogiques sont observées (Figure I.15e). Il apparaît que la transition depuis un assemblage à lizardite/chrysotile vers l'antigorite entraîne déjà un relargage partiel de ces éléments (Lafay et al., 2013a; Vils et al., 2011).

Figure I.15: Page suivante a) Schématisation de la vision actuelle d'une zone de subduction moderne depuis la zone d'accrétion océanique jusqu'à la limite de stabilité de l'antigorite. L'accent est mis sur le développement du chenal de serpentinite (b) à l'interface entre la plaque plongeante et le coin mantellique (inspiré par Deschamps, (2010) modifié d'après Guillot et al., (2009); Hattori and Guillot, (2007).

La signature géochimique particulière induite par la serpentinitisation est attestée au niveau de serpentinites océanique (c) par micro cartographie ToF-SIMS du bore et du lithium dans une serpentinite à texture mesh (l'échelle à droite indique une intensité croissante du bas vers le haut. La distribution du Bore est homogène dans la serpentine alors que la distribution singulière du lithium est très différente, localisée dans le chrysotile aux anciens joints de grains d'olivine (d'après Pabst et al., (2011)). Les enrichissements en éléments mobiles (Cs, B, Sb, Sr et Li) par rapport au manteau appauvri (DM, Salters and Stracke, 2004) sont visibles sur les analyses LA-ICP-MS normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) au niveau de serpentinites abyssales et sont pointées par une flèche (d), et au niveau de serpentinites de la zone avant arc (e) d'après Kodolányi et al., (2012).



De la serpentinisation océanique à la serpentinisation en contexte de subduction



Cependant, l'interaction entre les serpentinites et les sédiments de la plaque plongeante, constituant un grand réservoir à élément mobile (Deschamps et al., 2011; Hattori and Guillot, 2003; Kogiso et al., 1997; Lafay et al., 2013a; Plank et al., 2007) en contexte de subduction, favoriserait la préservation d'un système enrichi en ces éléments.

La composante sédimentaire permet donc grandement d'expliquer certains enrichissements en éléments mobiles, observés notamment dans les premiers niveaux des zones de subduction. Ensuite, du fait de sa stabilité jusqu'à des températures de l'ordre de 700 °C (voir. partie I.A), la serpentine sous sa forme antigorite permet d'expliquer cette signature particulière jusqu'à 150 km de profondeur (Agranier et al., 2007; Deschamps et al., 2011; Hattori et al., 2005; Marchesi et al., 2012; Scambelluri et al., 2001a, 2004b).

Dans le modèle actuel, la déshydratation progressive de la lithosphère océanique (basaltes, gabbros, sédiments et serpentines) vient alimenter une couche serpentineuse chenalisée (Figure I.15b) à l'interface entre la plaque plongeante et le coin mantellique sus-jacent. Cette couche à faible vitesse d'onde est désormais reconnue (Rondenay et al., 2008).

Ce chenal de serpentine ainsi que le coin mantellique est donc enrichi en éléments mobiles et autres éléments incompatibles, libérés lors de la déshydratation du slab. À la faveur des mouvements dans le coin mantellique et dans la plaque plongeante, le flux des roches et des fluides au niveau de ce chenal est très complexe. Un découplage entre des mouvements vers la surface (Gorczyk et al., 2007; Guillot et al., 2009), facilitant l'exhumation des roches et favorisés par la faible densité de la serpentinite, et des mouvements entraînant les phases hydratées vers les plus fortes profondeurs (Rüpke et al., 2002; Tatsumi, 2005) est effectivement observé. Les serpentinites jouent donc le rôle de réservoir à éléments mobiles. Elles peuvent être amenées à des profondeurs de l'ordre de 150 à 200 km (Rüpke et al., 2004) jusqu'à leur déstabilisation, formant ainsi un assemblage à olivine et enstatite et un fluide enrichi en éléments mobiles. Le coin mantellique peut ensuite partiellement fondre du fait de la libération de ces fluides. En effet, la plaque plongeante, trop froide, ne peut pas fondre mais l'apport d'eau dans le coin mantellique provoque l'abaissement de la

température du solidus du manteau. S'en suit la formation de diapirs de magmas basiques hydratés qui peuvent percoler dans le manteau et remonter sous la croûte continentale au niveau du front volcanique en se différenciant et en se mélangeant. Les variabilités spatiales et temporelles observées dans les magmas d'arcs de surface (Green, 1973; Hawkesworth et al., 1993; Kelemen et al., 2003; Pearce, 1982; Plank and Langmuir, 1993; Ryan et al., 1995; Tatsumi, 1989; Tenthorey and Hermann, 2004; Wilson, 1989) seraient donc directement liées à l'ensemble du processus décrit précédemment, où les éléments mobiles permettent de flécher les différentes étapes de cette évolution du fait de comportements différents (Figure I.16).

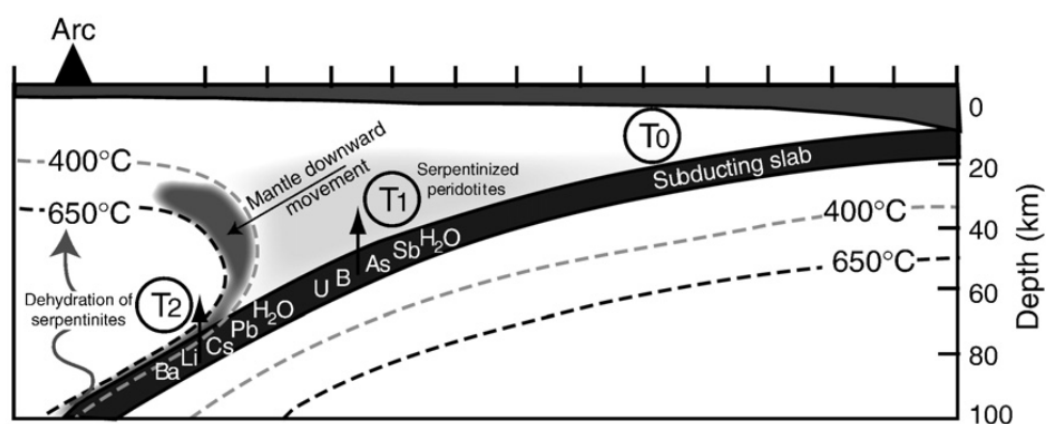


Figure I.16: Localisation en profondeur des positions suspectées de libération des différents éléments mobiles depuis la plaque plongeante vers le coin mantellique d'après Deschamps et al., (2010). Le temps T_0 représente le protolithe, le temps T_1 une première phase de serpentinisation dans le coin mantellique associée à la déstabilisation de l'olivine et au piégeage de As, Sb et U, le temps T_2 marquant la déstabilisation du pyroxène avec le piégeage de Pb, Cs, Li et Ba.

Les mécanismes de piégeage des différents éléments mobiles dans la serpentine restent cependant méconnus.

Afin de pouvoir interpréter ce qui est déduit des observations faites en milieu naturel et de mieux comprendre le devenir des éléments mobiles pendant les processus de serpentinisation, ainsi que la façon dont ces éléments sont piégés, nous proposons dans cette thèse d'utiliser une approche expérimentale.

Un manque de données sur la serpentinisation en condition hautement alcaline est identifié. Or, il s'avère que la synthèse de serpentine dans ces conditions est très efficace. Nous nous inspirerons donc des systèmes expérimentaux permettant de

synthétiser du chrysotile pur et tenterons de caractériser l'altération de l'olivine en condition hautement alcaline.

Dans la partie I, nous présenterons les protocoles expérimentaux choisis et développés, depuis le choix des réactants jusqu'au traitement et à la caractérisation des produits de synthèse. Les principaux résultats obtenus lors de ces expériences seront présentés sous la forme d'articles scientifiques.

Par la suite, l'étude sur la séquestration des éléments traces en conditions hydrothermales et les résultats associés seront présentés dans la partie II.

Le partitionnement des éléments mobiles à haute température (450 °C) et pression (1-4 kbar) a été abordé dans un troisième temps, les résultats sont présentés dans l'annexe II.

**PARTIE.I. Synthèse de chrysotile et
serpentinisation en condition
d'alcalinité élevée**

L'APPROCHE EXPERIMENTALE LIEE A LA SERPENTINE 38

CHAPITRE II. RESULTATS SUR LA NUCLEATION ET LA CROISSANCE DE CHRYSOTILE EN CONDITION ALCALINE

45

II.A.	ARTICLE: NUCLEATION AND GROWTH OF CHRYSOTILE NANOTUBES FROM H_2SiO_3 - $MgCl_2$ - $NaOH$ MEDIUM UNDER MODERATE TEMPERATURE (FROM 90 TO 300°C)	47
II.A.1.	<i>Introduction</i>	49
II.A.2.	<i>Expérimental section</i>	51
II.A.2.a.	Reactants	51
II.A.2.b.	Batch experiments	51
II.A.2.c.	Semi-continuous experiments	52
II.A.2.d.	Solid characterization:	52
II.A.3.	<i>Results and discussion</i>	54
II.A.3.a.	Reaction steps and kinetics of chrysotile precipitation	57
II.A.3.b.	Formation of proto-serpentine precursor	58
II.A.3.c.	Nucleation and growth of chrysotile	59
II.A.3.d.	Ostwald ripening growth of chrysotile	61
II.A.3.e.	Influence of the temperature	61
II.A.3.f.	Influence of the Si/Mg ratio.....	63
II.A.4.	<i>Conclusion</i>	63

CHAPITRE III. CINETIQUE DE SERPENTINISATION EN PRESENCE D'UN FLUIDE A ALCALINITE ELEVEE 65

III.A.	ARTICLE: MINERAL REPLACEMENT RATE OF OLIVINE BY CHRYSOTILE AND BRUCITE UNDER HIGH ALKALINE CONDITIONS ..	67
III.A.1.	<i>Introduction</i>	69
III.A.2.	<i>Materials and Methods</i>	71
III.A.2.a.	Alteration experiments.....	71
III.A.2.b.	X-Ray diffraction measurements	72
III.A.2.c.	FESEM observations.....	72
III.A.2.d.	Thermogravimetric analyses (TGA).....	73
III.A.2.e.	FTIR measurements	73
III.A.3.	<i>Results and discussion</i>	74
III.A.3.a.	Serpentinization reaction under alkaline conditions	74
III.A.3.b.	Determination of serpentinization rate	78
III.A.3.c.	Serpentinization steps and reaction mechanism	83
III.A.4.	<i>Conclusion</i>	86
III.B.	ARTICLE: SIMULTANEOUS PRECIPITATION OF MAGNESITE AND LIZARDITE FROM HYDROTHERMAL ALTERATION OF OLIVINE UNDER HIGH-CARBONATE ALKALINITY	87
III.B.1.	<i>Introduction</i>	90
III.B.2.	<i>Materials and Methods</i>	92
III.B.2.a.	Solid reactants	92
III.B.2.b.	Preparation of reacting solutions	93
III.B.2.c.	Serpentinization-Carbonation experiments.....	94
III.B.2.d.	Serpentinization in initial acid pH	95
III.B.2.e.	Characterization of solid products	95
III.B.3.	<i>Results</i>	97
III.B.3.a.	Mineral composition of products	97

III.B.3.b.	Reaction steps.....	101
III.B.3.c.	Kinetics	104
III.B.4.	Discussion	107
III.B.4.a.	Role of pH and fluid chemistry.....	107
III.B.4.b.	Role of the formation of a silica passivating layer during olivine alteration.....	111
III.B.4.c.	Coexistence of carbonation and serpentinization processes: from experimentation to natural systems	112
III.B.4.d.	Implications for in-situ carbonation of peridotite for CO ₂ storage	113
III.B.5.	Conclusion.....	114
SYNTHESE DE LA PARTIE I		117

L'approche expérimentale liée à la serpentine

Depuis le milieu du XX^{ème} siècle, de nombreuses études expérimentales ont visé à mieux connaître les différentes variétés de serpentine depuis leurs structures jusqu'à leurs conditions de stabilité (ex. Figure I.7). L'intérêt de l'approche expérimentale consiste à se placer dans un système simplifié, bien contraint et permettant d'obtenir des phases très pures dans un temps très court, compatible avec la durée d'une étude scientifique par rapport aux temps géologiques (Figure i).

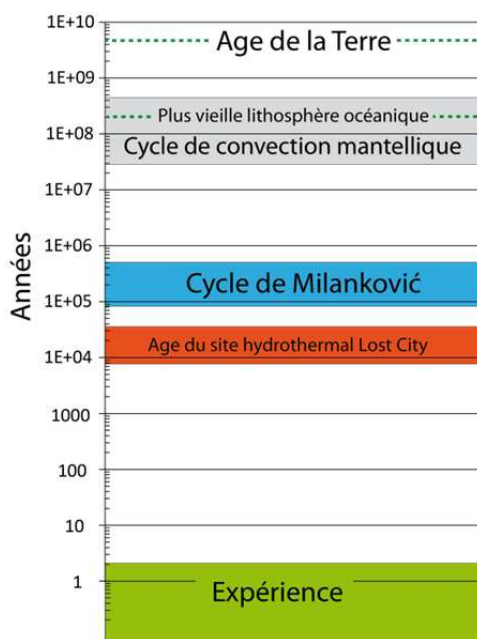


Figure i : Représentation de l'échelle des temps géologique mettant en évidence l'intérêt de l'approche expérimentale, pour comprendre les phénomènes géologiques, données sur l'activité du site hydrothermal de Lost City d'après Cave et al., (2002).

Ces expériences peuvent se faire en gardant à l'esprit les observations faites en milieu naturel et en tentant de reproduire les réactions qui y sont faites (Figure ii).

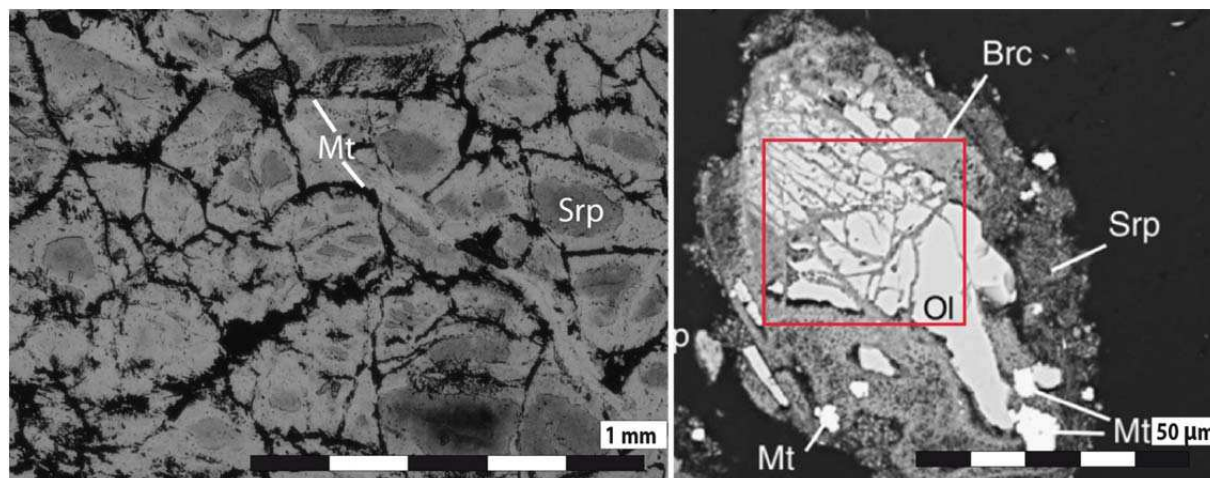


Figure ii : À gauche, photo d'une lame mince de serpentinite (Chenaillet) dont la texture maillée, caractéristique du remplacement de l'olivine par la serpentine (srp) est soulignée par la magnétite (Mt). À droite, exemple d'expérience d'altération de l'olivine en serpentine, brucite (Bru) et magnétite d'après (Okamoto et al., 2011). La similitude entre le maillage produit lors de l'initiation de la fracturation de l'olivine de façon expérimentale (encadré rouge) et le maillage observé dans une serpentinite naturelle est à noter.

Etude du domaine de stabilité de la serpentine

La serpentine existe à l'état naturel sous plusieurs variétés (Chapitre I). L'expérience en laboratoire permet d'étudier et donc de mieux connaître le domaine de stabilité des grandes variétés de serpentine (chrysotile, lizardite et antigorite) en fonction de la pression et de la température.

En combinant les données thermodynamiques et les observations naturelles, les auteurs ont défini des champs de stabilité des polymorphes de la serpentine (Figure I.7) dans le domaine $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et les ont affinés au cours du temps (Berman et al., 1986; Bowen and Tuttle, 1949; Evans, 2004; Evans et al., 1976; Ulmer and Trommsdorff, 1995). Dans ce système, il n'est pas rare que seulement deux pôles (lizardite et antigorite ou chrysotile et antigorite) soient considérés dès que le système est complexe, les variations dans la composition chimique du milieu étant évoquées pour favoriser la stabilisation ou la déstabilisation d'une phase. En effet, certaines substitutions cationiques peuvent favoriser la précipitation de serpentine planaire (Mellini, 1982 et Chapitre I).

Une chose marquante que montrent les études expérimentales est la faible dépendance de la serpentine aux variations de pression. Cependant, l'antigorite n'a pu pour l'instant être synthétisée qu'à haute pression (20-50 kbar 500-600 °C). À une température de 500°C l'antigorite naturelle resterait stable jusqu'à une pression de 50 à 70 kbars (Caruso and Chernosky, 1979; O'Hanley et al., 1989; Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997; Wunder et al., 2001). En revanche, comme cela avait été supposé par les observations d'assemblages minéralogiques dans la nature, la dépendance en température de la stabilité des différentes phases de serpentine est grande et les données expérimentales ne permettent pas encore de définir des limites précises entre les différents polymorphes. Le chrysotile et la lizardite semblent avoir un champ de stabilité qui se superpose et sont souvent observés associés dans la nature mais rarement expérimentalement. Les données sur les observations de terrain s'accordent toutefois pour dire que la lizardite est stable à plus basse température puis remplacée par le chrysotile au-dessus de 180 °C (Caruso and Chernosky, 1979; O'Hanley and Wicks, 1995; O'Hanley et al., 1989).

Expérimentalement, la physico-chimie du milieu mais également la cinétique de réaction semblent être des points importants contrôlant la stabilité respective du chrysotile et de la lizardite (Grauby et al., 1998; Malvoisin et al., 2012a). Le chrysotile est sans doute la variété de serpentine stabilisée par des cinétiques rapides et la lizardite plus stable pour des cinétiques lentes.

Cinétique de serpentinite et synthèse de serpentine

De nombreuses études (Allen and Seyfried, 2003; Malvoisin et al., 2012a; Marcaillou et al., 2011; Martin and Fyfe, 1970) tentent actuellement de caractériser la cinétique de serpentinite de manière directe ou indirecte en faisant varier différents paramètres (pression, température, tailles des grains...).

Les données de la littérature mettent en évidence une grande dépendance du taux d'avancement de la réaction de serpentinite en fonction de la température (Allen and Seyfried, 2003; Malvoisin et al., 2012a; Marcaillou et al., 2011; Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983). Même si les données expérimentales sont parfois en désaccord pour ce qui est de la dépendance à la taille de grain, elles

s'accordent sur une vitesse de réaction maximale pour des températures comprises entre 250 et 300 °C.

Nous avons souligné plus tôt que la serpentinitisation était directement couplé à la dissolution de l'olivine ou du pyroxène (Chapitre I). Pour cette raison des études sur la cinétique de dissolution de la forsterite ont été menées pour mieux connaître quels paramètres contrôlent la vitesse de dissolution de ce minéral (Awad et al., 2000; Daval et al., 2011; Michael A., 2009; Pokrovsky and Schott, 2000; Velbel and Ranck, 2008). Ces études montrent que la dissolution d'un minéral est fortement contrôlée par sa structure cristallographie entraînant une dissolution hétérogène suivant les plans cristallins en contact avec la solution. L'altération de l'olivine est donc hétérogène à l'échelle du minéral et elle est non linéaire à l'échelle de la roche, du fait du développement dans un premier temps de figures de dissolution suivies d'une fracturation hiérarchisée des minéraux (Plümper et al., 2012). Dans un système consolidé, si le renouvellement du fluide est en déphasage avec la vitesse de réaction, la composition du système est alors modifiée, la perméabilité du milieu diminue localement jusqu'à inhiber la réaction et différents minéraux secondaires peuvent précipiter (Andreani et al., 2009; Godard et al., 2013; Normand et al., 2002). Le renouvellement du fluide étant un des facteur limitant de la réaction d'altération (Godard et al., 2013), un fort couplage entre hydrodynamique et composition chimique du milieu doit être considéré pour prédire l'hydratation des péridotites de la lithosphère océanique.

Les études expérimentales ont mis en évidence la formation d'un niveau amorphe riche en Mg ou riche en Si à l'interface entre une solution et un minéral durant la dissolution de ce dernier (Daval et al., 2011, 2013; Hellmann et al., 2003; Pokrovsky and Schott, 2000; Wimpenny et al., 2010). Rétroactivement, ce niveau peut avoir un rôle de passivation allant jusqu'à inhiber la réaction d'altération du minéral. Le mécanisme de dissolution de l'olivine suit aussi ce processus et des hétérogénéités dans les figures de dissolution sont observées suivant la face cristalline considérée ainsi que suivant l'activité en H^+ de la solution. En condition hautement alcaline (pH élevé), la dissolution de l'olivine n'est pas accompagnée de la formation de puits de dissolution classiquement observés en condition neutre et acide, et elle s'accompagne de la formation d'un niveau enrichi en Mg (Pokrovsky and Schott,

2000). Dans ce cas, le modèle de fracturation de l'olivine décrit par Plümper et al., (2012) qui découle de la formation de ces puits de dissolution ne semble pas adéquat et des études sur la réaction de serpentinisation en présence d'un fluide hautement alcalin sont nécessaires.

Un grand avantage de l'expérience en laboratoire est la possibilité de synthétiser une phase de serpentine relativement pure et ce rapidement afin de tester l'influence de paramètres peu étudiés comme par exemple le rôle du pH (Figure iii) et du rapport fluide/roche sur la cinétique et les mécanismes de serpentinisation. L'étude de ces paramètres est nécessaire à cause de la très grande diversité des sources hydrothermales au fond des océans (Charlou et al., 2002; Foustoukos et al., 2008; Ludwig et al., 2006; Schmidt et al., 2007).

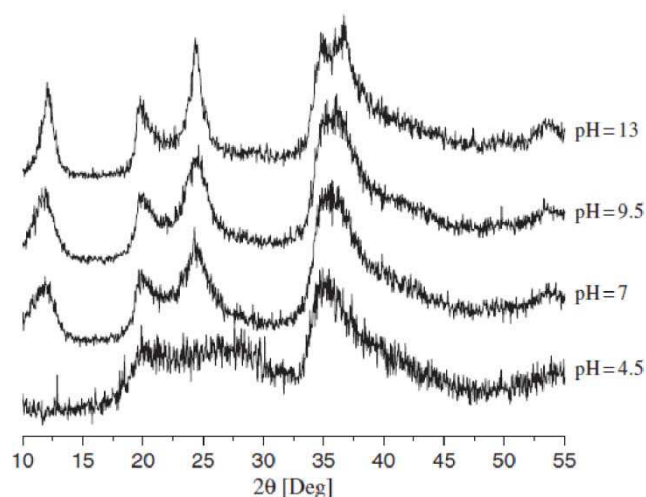


Figure iii: Diffractogrammes réalisés sur du chrysotile synthétisé à 200 °C après 5 jours de réaction en présence d'un fluide à différent pH d'après Jancar and Suvorov, (2006). Noter l'effet du pH sur la cristallinité du chrysotile synthétique.

L'influence du pH sur la synthèse de serpentine pure a été montré par les travaux pionniers de Yada et Iishi, (1974, 1977), qui révèlent que la synthèse de chrysotile est grandement favorisée par la présence d'un fluide à très haut pH (>13). Cependant, à ce jour, une étude ciblée sur la serpentinisation en condition hautement alcaline fait défaut.

Une cinétique rapide est très importante pour pouvoir réaliser un grand nombre d'expériences. De nombreuses études récentes profitent du fait que l'activité des ions hydroxyles dans des solutions à haut pH promeut la formation de chrysotile pour développer des protocoles de synthèse de chrysotile (Figure iii). Cependant le

chemin réactionnel conduisant à la précipitation du chrysotile est encore mal connu. Synthétiser du chrysotile pur de façon efficace est très intéressant pour étudier indépendamment le rôle de certains paramètres physico-chimiques ainsi que l'effet et le partitionnement de certains éléments majeurs ou mineurs et/ou impuretés sur la formation du chrysotile (e.g. Bloise et al., 2009b, 2010; Korytkova et al., 2007b), notamment en minéralogie, en science des matériaux et pour étudier le risque sur la santé de cette amiante (Falini et al., 2006; Foresti et al., 2009).

Enfin, la caractérisation de ces produits de synthèses doit passer par une étude depuis l'échelle macroscopique jusqu'à l'échelle micro- ou nano-scopique (Figure iv).

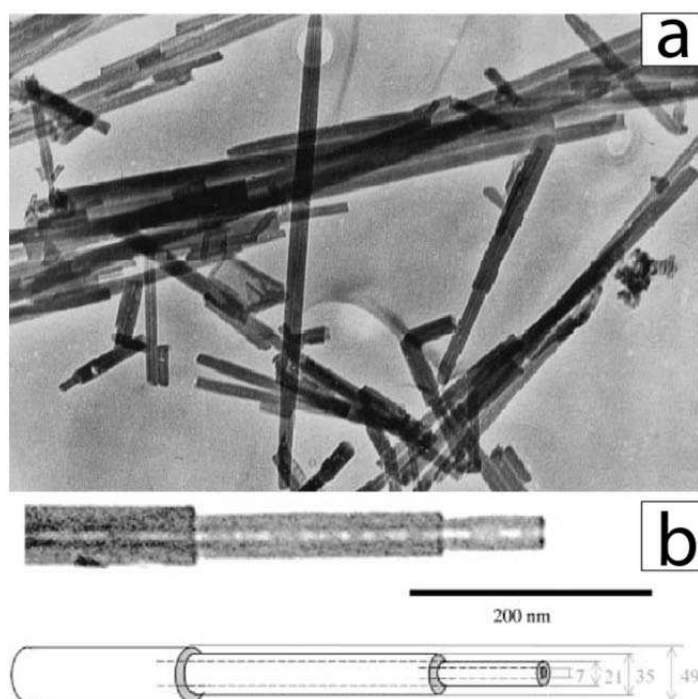


Figure iv: Exemple de caractérisation au microscope électronique à transmission de chrysotile synthétique pur obtenu dans les études de a) Korytkova et Pivovarova, (2010) et b) Falini et al., (2004a).

Notre approche expérimentale a pour but de caractériser finement le chemin réactionnel conduisant à la formation de chrysotile en condition d'alcalinité élevée à partir d'un gel. En parallèle, plusieurs paramètres seront testés tels que l'influence de la température sur la cinétique de réaction ainsi que l'effet du changement de la teneur en Mg et Si de la solution et du rapport molaire Mg/Si dans le cas des synthèses. Cette étude vise également à déterminer l'effet des conditions d'alcalinité élevées sur la cinétique de serpentinitisation de l'olivine ainsi que sur les phases produites.

Les protocoles développées et présentées dans cette partie constituent des références et seront réemployées pour l'étude ciblée sur le partitionnement des éléments mobiles (partie II).

Dans notre étude, les produits de synthèse sont caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), analyse thermogravimétrique (TGA), microscopie électronique à balayage (FESEM) et/ou à transmission (TEM), spectroscopie infra-rouge (FTIR) et isothermes d'absorption/désorption de N₂. L'utilisation de ces techniques est détaillée dans les sections « Material and Methods » des différents chapitres et dans l'annexe I.

CHAPITRE II. Résultats sur la nucléation et la croissance de chrysotile en condition alcaline

Les expériences ont été réalisées dans un autoclave gros volume de 500 mL de la marque Parr en alliage nickel-cuivre, appelé *coper-alloy*, très résistant à la corrosion et dont la limite de résistance est de 425°C et 500 bar.

Le système complet utilisé pour cette étude est schématisé sur la Figure II.1. Un agitateur magnétique maintient en suspension les différents réactants et produits, empêchant ainsi les poudres de sédimenter au fond de l'autoclave. Cette méthode permet d'assurer un contact permanent entre les différentes phases minérales formées et la solution, pour ensuite réaliser un bon déroulement de la synthèse. Un système de sécurité permet la libération du gaz sous pression en cas de surcharge dans l'autoclave. Un système de prélèvement de 10 ml, conçu pour résister à une pression de 200 bar, a été ajouté au dispositif et a permis de suivre ponctuellement l'évolution de la réaction durant une synthèse de chrysotile sans avoir à la stopper. La cellule de collecte est insérée dans un manchon refroidi par circulation d'eau à l'aide d'une pompe péristaltique. Lorsqu'un prélèvement est effectué et que la cellule est refroidie (après ≈ 10 min), le dispositif est retiré du système pour en récupérer le produit prélevé.

Les conditions de pression et de température majoritairement utilisées se situent à 300 °C, et à la pression de vapeur saturante (≈ 79 bar). En se basant sur les études récentes (Falini et al., 2004; Jancar and Suvorov, 2006) sur la synthèse de chrysotile, nous avons choisi de placer la solution à très haut pH (>13) pour optimiser la vitesse de formation et la cristallinité du chrysotile. Pour ce faire, les réactions s'effectuent dans une solution d'eau déionisée à 18 Ω , chargée avec 1 mole d'hydroxyde de sodium NaOH pur. Le pH est ainsi maintenu au-dessus de 10.5 (simulation Phreeqc) à 300 °C durant toute la synthèse. Un rapport molaire Mg/Si de 3/2 est assuré dans le gel de départ (silicagel H_2SiO_3 et chlorure de magnésium $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de chez ROTH) respectant ainsi la stœchiométrie de la serpentine $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Certaines réactions ont été réalisées à des températures et pressions inférieures ainsi qu'avec des rapports Mg/Si différents.

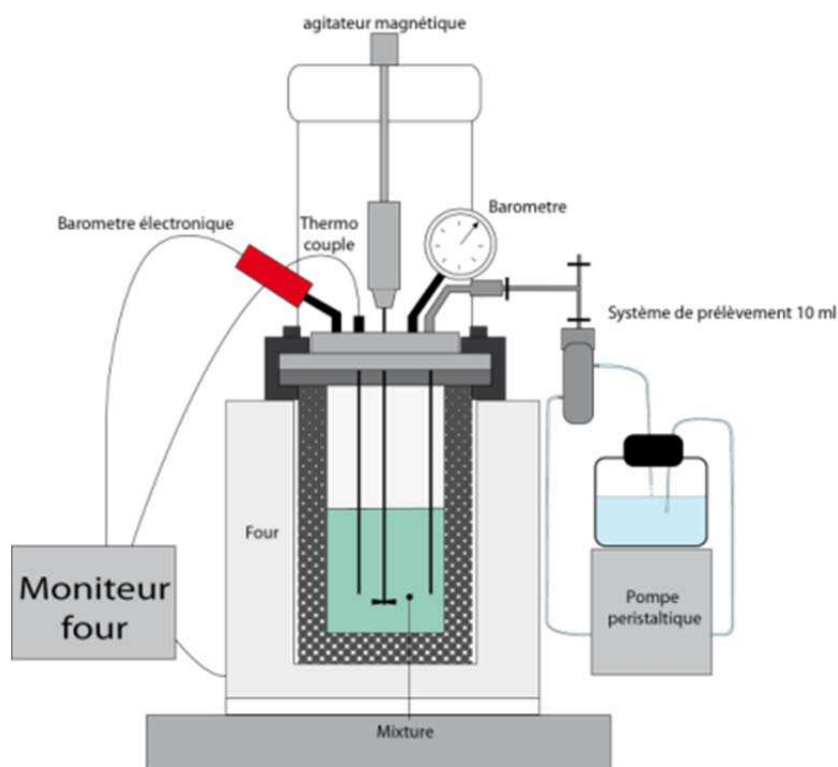


Figure II.1 : Schéma de l'autoclave gros volume utilisé pour les synthèses de serpentine, avec son système de prélèvement (voir texte). L'autoclave complètement monté est installé dans un four. La température du four est contrôlée par un système électronique, la mesure directe de la température dans l'autoclave par un thermocouple permet de réguler automatiquement la mise en marche ou l'arrêt du four suivant la consigne.

À la fin de chaque expérience, l'autoclave est immergé dans un bain d'eau froide pour permettre une chute brutale de la température (10-15 minutes) et de la pression et figer ainsi toutes réactions pouvant intervenir lors d'une décompression lente. Cependant durant ce refroidissement le fluide est quand même modifié. En toute fin de refroidissement, la pression de l'autoclave est libérée. Le produit de synthèse (fluide et solide) est centrifugé à 11500 tr/min durant 15 minutes. Après cette première centrifugation, le fluide est récupéré pour des analyses ultérieures. Le produit solide est rincé dans 200 ml d'eau déionisée puis centrifugé de nouveau afin de dissoudre toute phase secondaire (sels, carbonates) qui aurait pu cristalliser durant le refroidissement effectué en fin de synthèse. Cette stratégie sera particulièrement utile lors de l'étude sur le partitionnement des éléments traces (Partie II). Le produit solide est finalement séché à l'étuve à 80 °C pendant 24h.

Les résultats obtenus sont présentés dans ce chapitre sous la forme d'un article publié rédigé en anglais.

II.A. Article: Nucleation and growth of chrysotile nanotubes from H₂SiO₃-MgCl₂-NaOH medium under moderate temperature (from 90 to 300°C)

Romain LAFAY ^{1*}, German MONTES-HERNANDEZ ^{1*}, Emilie JANOTS¹,
Rodica CHIRIAC², Nathaniel FINDLING¹, François TOCHE²

¹ Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), UJF-CNRS, F-38041, Grenoble,
Cedex 9, France

² Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, 43 bd du 11
novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Article publié dans Chemistry – A European Journal

Volume 19/17 (2013) pages 5417-5424

doi: 10.1002/chem.201204105

Abstract

In the present study, we report new insights into the nucleation and growth processes of chrysotile nanotubes by using batch and semi-continuous experiments. For the synthesis of this highly carcinogenic material, the influences of temperature (90, 200, and 300 °C), Si/Mg molar ratio, and reaction time were investigated. From the semi-continuous experiments (i.e., sampling of the reacting suspension over time) and solid-state characterization of the collected samples by XRPD, TGA, FTIR spectroscopy, and FESEM, three main reaction steps were identified for chrysotile nucleation and growth at 300 °C: 1) formation of the proto-serpentine precursor within the first 2 h of the reaction, accompanied by the formation of brucite and residual silica gel; 2) spontaneous nucleation and growth of chrysotile between about 3 and 8 h reaction time, through a progressive dissolution of the proto-serpentine, brucite, and residual silica gel; and 3) Ostwald ripening growth of chrysotile from 8 to 30 h reaction time, as attested to by BET and FESEM measurements. Complementary results from batch experiments confirmed a significant influence of the reaction temperature on the kinetics of chrysotile formation. However, FESEM observations revealed some formation of chrysotile nanotubes at low temperatures (90 °C) after 14 days of reaction. Finally, doubling the Si/Mg molar ratio promoted the precipitation of pure smectite (stevensite-type) under the same P (8.2 MPa)/T (300 °C)/pH (13.5) conditions.

Keywords: *Chrysotile; Growth factor; Nanotubes; Solvent effects; Nucleation, Thermogravimetric analysis*

II.A.1. Introduction

Serpentine is a widespread mineral resulting from hydrothermal alteration of the oceanic lithosphere (Moody, 1976). Several serpentine polymorphs (antigorite, lizardite and chrysotile) are currently observed in natural system. (Mével, 2003). Chrysotile is the most common fibrous serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). First studies conducted on the chrysotile have shown a significant curvature of the unit cell compared to the conventional crystal structures (Whittaker, 1955). Chrysotile fibrils are composed of layers curved concentrically or spirally with a fivefold symmetry (Cressey et al., 2010) into a nanometric tubular structure (22-27 nm) (Yada, 1971) around the x axis clinochrysotile (Whittaker, 1956a) and orthochrysotile (Whittaker, 1956b) or around the y axis parachrysotile (Whittaker, 1956c). The hollow cores of the nanotubes have a diameter of about 5-8 nm (Cressey and Whittaker, 1993). The association between chrysotile and polygonal serpentine has also been addressed (Baronnet and Devouard, 2005) and, in natural systems proto-serpentine has been recognized as potential chrysotile precursor (Andreani et al., 2004, 2008) during the early dissolution-precipitation reactions of oceanic lithosphere alteration. However, this so-called proto-serpentine precursor has been rarely observed in experimental systems. (Andreani et al., 2008). Natural chrysotile minerals are highly heterogeneous and correspond generally to an assemblage of different chrysotile polytypes and/or serpentine polymorphs than can contain abundant trace elements or mineral inclusions (O'Hanley et al., 1989; Veblen and Buseck, 1979; Wicks and O'Hanley, 1988). These heterogeneities account for the variety of chrysotile morphologies observed in nature (e.g. cylindrical, tube-in-tube or conical, Yada and Iishi, 1977) and the multitude of serpentine assemblages.

Chrysotile syntheses have been investigated for several decades (Yada and Iishi, 1977; Yada, 1971). The health hazard, especially the carcinogenicity, of this asbestos is well known (Foresti et al., 2009). Recently, scientists/engineers have developed innovative routes to obtain various shapes and sizes of nanosized-to-submicrometric chrysotile particles (Falini et al., 2002, 2004; Korytkova et al., 2011, 2005). For this purpose, the most popular reactants reported are MCM41 for Si source (Cai et al., 1999; Cheng et al., 1997; Grün et al., 1997) and synthetic brucite or MgCl_2 soluble salt for Mg source (Korytkova et al., 2004). All reported chrysotile

syntheses were generally performed in alkaline medium to promote the -OH incorporation. The influence of several parameters such like temperature (Jancar and Suvorov, 2006; Korytkova et al., 2011), pH (Jancar and Suvorov, 2006) and Mg-substitution (e.g. Ni, Fe, Bloise et al., 2009a, 2009b, 2010; Foresti et al., 2005; Korytkova and Pivovarova, 2010; Korytkova et al., 2007a, 2007b; Turci et al., 2011) and the role of trace elements (e.g. Li, Wunder et al., 2010) has been also investigated. Most experimental studies have synthesized chrysotile at a temperature of 300 °C and some studies have revealed an optimal temperature between 300 and 400 °C (Falini et al., 2002, 2004; Foresti et al., 2005; Korytkova and Pivovarova, 2010; Korytkova et al., 2005). The longest chrysotile nanotubes were obtained at 400°C after 168 hours of reaction. Conversely, reaction kinetic and crystallinity of chrysotile decrease at temperature <300 °C (Jancar and Suvorov, 2006). However, rare studies have focussed on the nucleation and growth processes of chrysotile because batch (or discontinuous) reactors are generally used (e.g. Falini et al., 2002, 2004; Korytkova et al., 2007b).

In some studies, the transformation from proto-serpentine to chrysotile has been interpreted as the curvature of nano-flakes beyond a certain threshold size resulting in the formation of nanotubes via a solid state transition process (Jancar and Suvorov, 2006). Conversely, our semi-continuous experiments (i.e. sampling of reacting suspension with time) rather suggest dissolution of proto-serpentine precursor followed by the precipitation of chrysotile. This controversial interpretation has direct implications on the presence/absence/role of pre-nucleation process during hydrothermal or solvothermal formation of a given mineral or bio-mineral, current hot topics in science (Gebauer et al., 2008)

This study has a two-fold objective: firstly, to determine the reaction steps and kinetics of chrysotile formation from H_2SiO_3 - MgCl_2 - NaOH slurry by using discontinuous and semi-continuous experiments, and secondly to determine the influence of reaction temperature and Si/Mg molar ratio on the chrysotile formation. We developed an innovative route for chrysotile formation using directly commercial silica gel H_2SiO_3 (i.e. without pre-treatment) instead of MCM41 as Si source. Solid experimental products were characterized by using X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission gun scanning electron

microscopy (FESEM), N₂ adsorption isotherms and thermogravimetric analyses (TGA/SDTA). This latter analytical tool was particularly efficient to determine the abundances of chrysotile and brucite as a function of time with accuracy.

II.A.2. Expérimental section

II.A.2.a. Reactants

Silica gel: silica gel material H₂SiO₃ was provided by Strem-Chemicals with 99 % chemical purity and high specific surface area (830 m² g⁻¹). However, additional measurements have revealed a lower specific surface area (600 m² g⁻¹) deduced from N₂ adsorption isotherms and XRD diffraction has confirmed the dominant amorphous material.

Magnesium chloride hexahydrate (MgCl₂.6H₂O) and sodium hydroxide (NaOH) were provided by ROTH with ≥99 % chemical purity.

Reactants were used with no preliminary treatment.

II.A.2.b. Batch experiments

250 ml of 1M NaOH solution, 1.302 g of silica gel (H₂SiO₃) and 5.082 g of magnesium chloride hexahydrate (MgCl₂.6H₂O) were placed in a Parr *copper alloy* reactor (autoclave with internal volume of 0.5 L). This aqueous reactive system was immediately stirred using constant mechanical agitation (300 rpm) during the reaction. The aqueous system was then heated at 300 °C for 30 h by using a heating jacket adapted to the reactor, following preliminary experiments on chrysotile syntheses. In order to evaluate the influence of temperature, three supplementary experiments were carried out at 90 °C for 14 and 30 days and at 200 °C for 2 days. Finally, the influence of Si/Mg molar ratio from 1 to 1.33 was also evaluated by modifying only the initial amount of silica gel in the system. These latter experiments were carried out at 300 °C for 30 h.

At the end of the experiment, the autoclave was removed from the heating system and immersed in cold water. After water cooling at 30 °C (about 15 minutes) the autoclave was disassembled, and the solid product was carefully recovered and

separated by centrifugation (20 minutes at 11,500 rpm), decanting the supernatant solutions. The solid product was washed two times by re-dispersion/centrifugation processes in order to remove soluble compounds (e.g. NaCl and Na₂CO₃) co-formed during synthesis and subsequent quenching. Finally, the solid product was dried directly in the centrifugation flasks at 90 °C for 48 h. The dry solid product was manually recovered, weighed and stored in plastic flasks for further characterizations (FESEM, XRD, TGA, N₂ adsorption isotherms and FTIR).

II.A.2.c. Semi-continuous experiments

Semi-continuous system (sampling with time) was performed at optimized conditions (300°C, Si/Mg = 0.67) in order to monitor ex-situ the solid product composition in the collected-time samples. About 10 ml of dispersion were sampled in the reactor as a function of time during nucleation and growth of chrysotile. Two experiments were carried out: the dispersion was collected after 1, 2, 3, 4, 6 and, 8 h) and (12, 16, 20 and 30 h) in the two semi-continuous experiments, respectively. For the two experiments, the collected dispersion was cooled by water circulation in the sampling system. The solid product recovery/drying procedures were similar to those described above for the batch experiments.

The experimental conditions and mineral composition of solid products for all syntheses are summarized in Table II.1.

II.A.2.d. Solid characterization:

X-Ray diffraction (XRD): all samples were crushed manually before XRD analyses. Powders were carefully placed and manually compacted in borosilicate capillaries of 500µm of diameter, corresponding to about 5 milligrams of sample. XRD patterns were recorded with a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a SolX Si (Li) solid state detector from Baltic Scientific Instruments using CuKα1-Kα2 radiation and a Göbel mirror. Intensities were recorded for an interval from 5 to 80° with an 8 s counting time per 0.024° 2θ step for bulk mineralogy determination.

For experiments containing clays, complementary oriented thin-sections were prepared and treated in ethylene glycol atmosphere to determine the interlayer space change by XRD measurements.

Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FESEM): reaction products were characterized using secondary or backscattered electrons. Micro-imaging was obtained using Zeiss Ultra 55 FESEM with a spatial resolution of approximately 1nm at 15 kV. Samples were dispersed by ultrasonic treatment in absolute ethanol for at least 5mn in order to disaggregate the particles. One or two drops of dispersion were placed onto an aluminium support and coated with a thin film of platinum for SEM observations.

Table II.1: Summary of the experimental conditions and mineral composition of the products. All of the experiments were performed on unreacted starting material at pH 13.5 (measured at 25°C at the beginning and end of the experiments). The saturated pressures were 8.2, 1.6, and 0.1 MPa at temperatures of 300, 200, and 90 °C, respectively. B=brucite, Ctl=chrysotile, P-S=proto-serpentine, Sm=smectite, n.d.=not determined.

Run no.	Time (hour)	Temperature (°C)	Si (mol l ⁻¹)	Mg (mol l ⁻¹)	Si/Mg molar ratio	Product	pH eq.	TGA loss of mass %	
								Serpentine	Brucite
1	1	300	0.067	0.1	0.67	B»P-S	13.3	5.92	9.54
2	2	300	0.067	0.1	0.67	B»P-S	13.38	5.45	8.64
3	3	300	0.067	0.1	0.67	Ctl+P-S≈2*B	13.38	11.84	6.01
4	4	300	0.067	0.1	0.67	Ctl»B	13.46	8.05	3.43
5	6	300	0.067	0.1	0.67	Ctl»B	13.39	10.57	2.52
6	8	300	0.067	0.1	0.67	Ctl	13.4	10.90	-
7	12	300	0.067	0.1	0.67	Ctl	13.39	10.03	-
8	16	300	0.067	0.1	0.67	Ctl	13.38	10.53	-
9	20	300	0.067	0.1	0.67	Ctl	13.39	10.91	-
10	30	300	0.067	0.1	0.67	Ctl	13.39	12.02	-
12	48	200	0.067	0.1	0.67	B»Ctl	13.4	6.90	7.94
13	336	90	0.067	0.1	0.67	B»Ctl	13.35	-	15.14
14	720	90	0.067	0.1	0.67	B»Ctl	13.38	-	13.62
15	30	300	0.133	0.1	1.33	Sm	13.45	n.d.	n.d.
16	30	300	0.1	0.1	1	Ctl>Sm>B	13.38	n.d.	n.d.

Differential thermal analysis and thermogravimetric analysis (TGA): experimental solid products were characterized with a TGA/SDTA 851^e Mettler Toledo instrument under the following conditions: sample mass of about 10 mg, platinum crucible of 150 µl with a pinhole, heating rate of 10 °C min⁻¹, and inert N₂ atmosphere of 50 ml min⁻¹. In order to identify the successive mass-loss steps, we used

the first derivative (DTG) of the TGA. This parameter gives information on the mass loss rate. TGA apparatus was calibrated in terms of mass and temperature. Calcium oxalate was used for the sample mass calibration. The melting points of three compounds (indium, aluminum and copper) obtained from the DTA signals were used for the sample temperature calibration. The temperature accuracy of the TGA/SDTA system is about ± 0.25 °C. The weighting accuracy is around 0.1 μg , which corresponds to 0.01 % for a 10 mg sample. Loss of mass associated to brucite and serpentine phases by DTGA are summarized in Table II.1.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) measurements (in transmission mode) were performed using an IR microscope Bruker Hyperion 3000. The IR beam was focused through a $15\times$ lens and the typical size of infrared aperture is 50×50 μm^2 . The light source is a Globar(TM) and the beam splitter is in KBr. The spectra were measured from 700 to 4000 cm^{-1} (4cm^{-1} resolution) with a MCT monodetector cooled by liquid nitrogen.

Samples were prepared respecting a flat thickness <100 μm . Sample preparation has involved a careful sample crushing in mortar and manual compaction of fine crushed particles between two K-Br windows. Five spectra per samples were realized and we used OPUS software for fitting results and comparing spectra from experimental products.

N₂ sorption isotherms: N₂ sorption isotherms for run (6, 10, 12, 14 and 15) were performed using a Micrometrics ASAP 2010 system. The specific surface area of powdered samples was estimated by applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation in the $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$ interval of relative pressure and by using 16.2 \AA^2 for cross-sectional area of molecular N₂. Additionally, the Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) method that take into account the capillary condensation using the Kelvin equation was used for the determination of the pore size distribution.

II.A.3. Results and discussion

A fine characterization of textural properties (size, morphology, specific surface area) of chrysotile synthesized under optimized conditions ($T = 300^\circ\text{C}$, $\text{Si/Mg} = 0.67$), reaction steps during crystal growth process and influence of the temperature

and Si/Mg molar ratio are given below. In this study, we report new insights on the nucleation and growth processes of chrysotile nanotubes by using semi-continuous experiments.

The Figure II.2 shows the solid characterization (XRD, TGA, FTIR) of chrysotile precipitated under optimized conditions, i.e. at 300 °C (water saturation pressure \approx 80 bar) for 30 h of reaction and by using stoichiometric chemical proportion for Si and Mg with respect to serpentine structural formula (see also Table II.1, run no. 10).

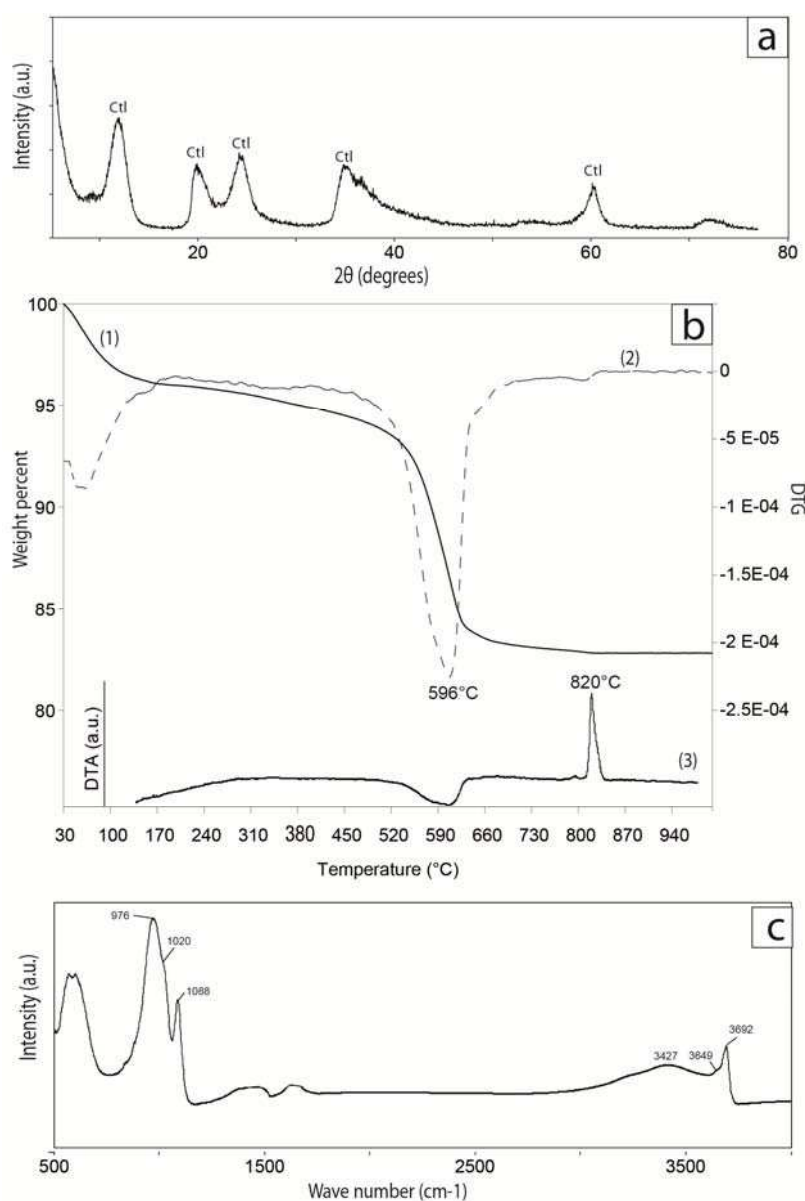


Figure II.2 : Characterization of synthesized chrysotile after 30 h reaction. Textural properties and purity of Chrysotile (Run 10): a) Experimental XRPD pattern, Ctl=chrysotile.; b) TGA (A), TG first derivative (DTG, B), and the corresponding DTA spectra (C); c) FTIR spectrum.

The experimental XRD pattern is characterized by broad peaks; it successfully matches with international reference (ICDD card # 27-1275) which corresponds to the chrysotile mineral (Figure II.2a). The broad peaks indirectly indicate the presence of very small particles/crystallites as confirmed by FESEM observations (Figure II.3). Herein, the typical length of chrysotile nanotubes is ≈ 450 nm for a width of ≈ 16 nm in average analyzing 200 particles. Moreover, TGA indicate one single dehydroxylation event corresponding to a global loss of mass close to 11% peaking at 596°C (Figure II.2b and Table II.1). This loss of mass involves a broad endothermic peak at about 600°C and a sharp exothermic peak at 820°C on DTA pattern (Figure II.2b) indicating the crystallization of the remaining amorphous anhydrous materials (the so-called meta-chrysotile $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7$) into forsterite (Mg_2SiO_4). This is in agreement with literature (e.g. Cattaneo et al., 2003). Finally, FTIR spectra (Figure II.2c) displays stretching bands for hydroxyl group ($-\text{OH}$) at 3692 cm^{-1} . The chrysotile Si-O group band is characterized by three specific peak (976 , 1020 and 1088 cm^{-1} , e.g. Anbalagan et al., 2010). The 2 less intense peaks at 1450 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} indicate the presence of stretching carbonate group and bending vibration band of molecular water, respectively.

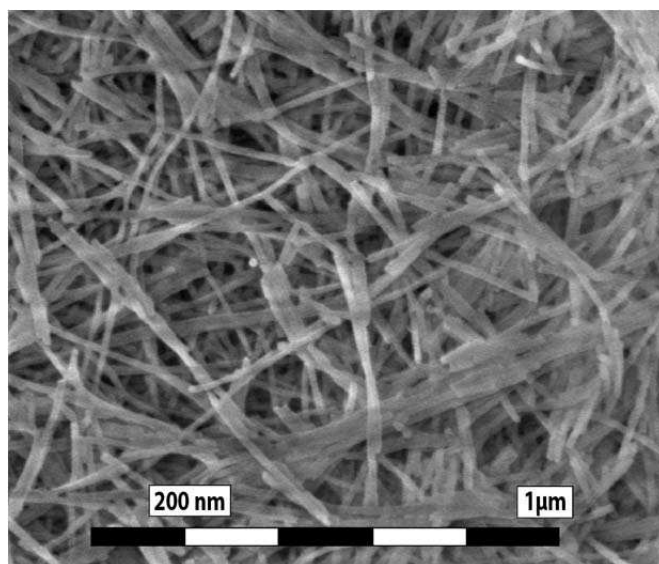


Figure II.3: FESEM image showing the synthesis of chrysotile after 30 h at 300°C (run 10).

Complementary N_2 sorption isotherms have revealed a high specific surface area ($S_{\text{BET}} = 185\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; Figure II.4). The two branches of the hysteresis loop converge for pressure P/P_0 at 0.6. This indicates a wide distribution of pore sizes, as already

seen for synthetic chrysotile (McDonald et al., 2009) The BJH pore size distribution ranging from 2 nm to 70 nm with a median equivalent to 21.5 nm indicates a mesoporous material. Corresponding cumulative pore volume ($0.64 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) is higher than values reported in literature for synthetic chrysotile (Cattaneo et al., 2003; Gebauer et al., 2008)

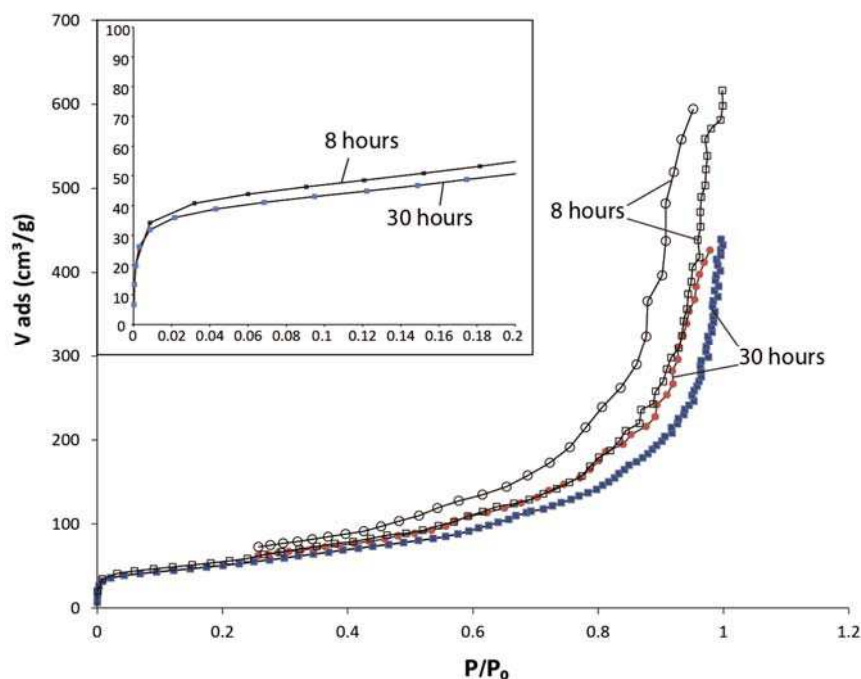


Figure II.4: N₂-adsorption/desorption isotherms of synthetic chrysotile after 8h (Run 6) and 30 h reaction time (Run 10). Inset: the range $0 < P/P_0 < 0.2$.

II.A.3.a. Reaction steps and kinetics of chrysotile precipitation

At 350°C under water saturation pressure, Korytkova et al., (2007b) have determined by XRD that chrysotile spontaneously co-precipitated with brucite between 2 and 3 hours of reaction and after about 6 hours of reaction only chrysotile is observed. Jancar and Suvorov, (2006) have proposed that formation of chrysotile nanotubes results from the curvature of nano-flakes serpentine precursor beyond a certain threshold size, i.e. via a solid state transition process. Conversely, our semi-continuous experiments suggest dissolution of proto-serpentine precursor followed by the precipitation of chrysotile as explained in the following paragraphs.

Chrysotile precipitation from $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-MgCl}_2\text{-NaOH}$ slurry at 300 °C can be summarized by three main sequential reaction steps: (1) formation of proto-serpentine

precursor and brucite in the first 2 hours of reaction (2) spontaneous nucleation and growth of chrysotile between about 3 and 8 hours of reaction via a progressive dissolution of proto-serpentine, brucite and residual silica gel and, (3) Ostwald ripening growth of chrysotile from 8 to 30 hours of reaction.

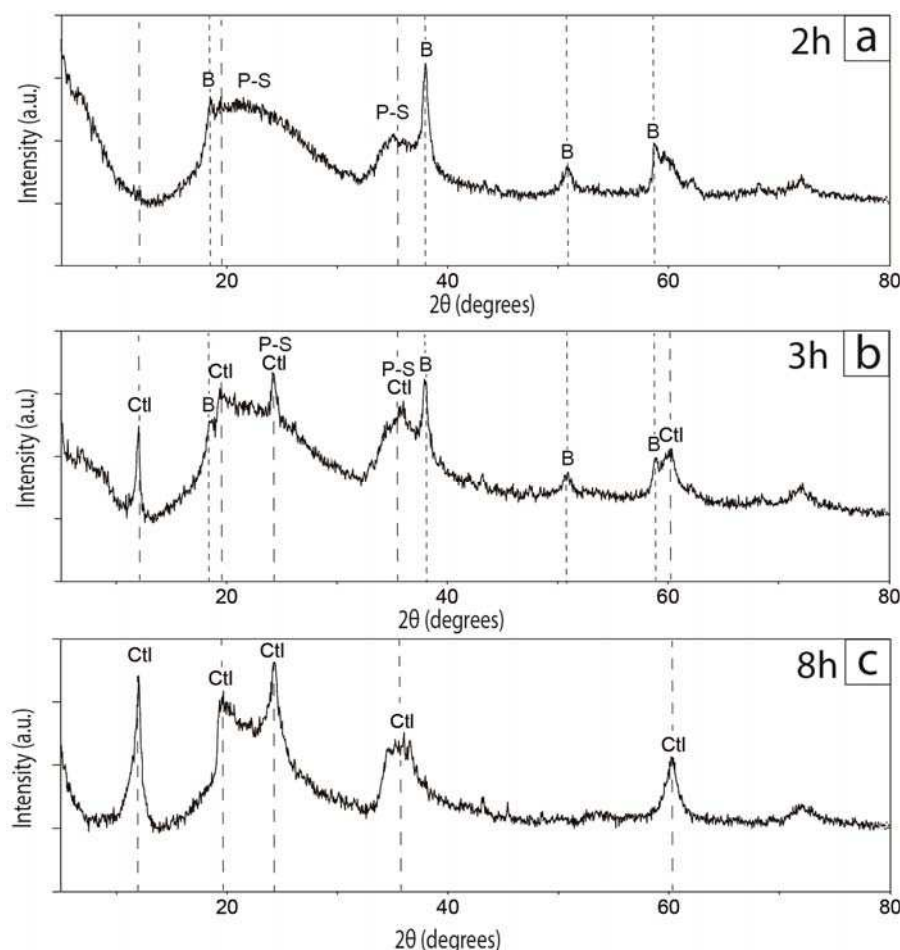


Figure II.5: Experimental XRPD patterns for chrysotile at 300 °C after: a) 2 h (Run 2), b) 3 h (Run 3), and c) 8 h reaction time (Run 6). B=brucite (X-ray ICDD card #74-2220), P-S=proto-serpentine, Ctl=chrysotile.

II.A.3.b. Formation of proto-serpentine precursor

The broad features on the XRD pattern after 2h of reaction indicate a poorly crystallized material (see Figure II.5a), which was attributed to proto-serpentine formation as supported by the flake-like morphology observed in FESEM (Figure II.6a) and TG measurements (Figure II.7a). DTG curves at 1 and 2 hours of reaction show a broad feature at temperatures between 450 and 650 °C that was interpreted as dehydroxylation of the proto-serpentine, corresponding to a loss of mass of about 5.5-5.9%. Well crystallized brucite were also formed at this reaction time (Figure

II.6a). DTG curve shows single peak close to 400 °C. In agreement with XRD, this peak was attributed to brucite mineral dehydroxylation. The similarity between mass loss observed at 1 and 2 h of reaction ($\approx 9\%$) indicates an apparent stabilization during this period. In summary, clear evidence on the proto-serpentine formation with nanometric flake-like morphology is provided in the first two hours of reaction, accompanied by fast precipitation of brucite.

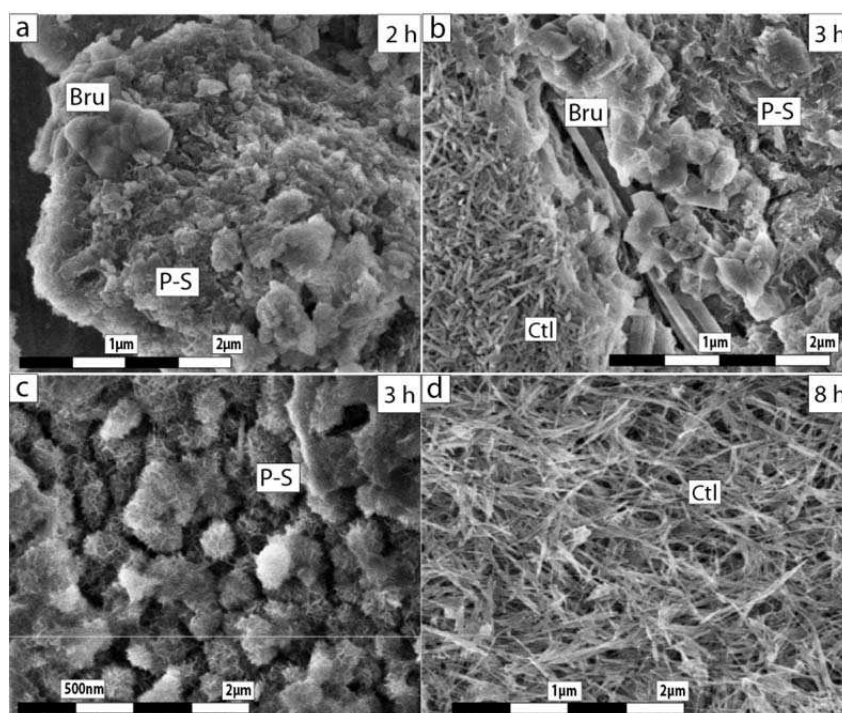


Figure II.6: FESEM images for samples that were collected after: a) 2 h (Run 2), b) 3 h (Run 3), c) 3 h (magnified image of the proto-serpentine), and d) 8 h reaction time (Run 6), pure chrysotile nanotube.

II.A.3.c. Nucleation and growth of chrysotile

The experimental XRD pattern of the solid product after 3h of reaction reveals chrysotile apparition (ICDD card # 27-1275), co-existing with so-called proto-serpentine and brucite (Figure II.5b). FESEM observations confirm the presence of chrysotile nanotubes (260 nm in length and 17nm in width, average on the 50 particles) well dispersed in proto-serpentine and micrometric brucite assemblage (Figure II.6a and b). TG measurements display the typical dehydroxylation peak for serpentine, but shifted to lower temperature compared to the batch experiments (shift from 600 to 555 °C). No exothermic peak was identified at 820 °C (Figure II.2b), probably owing to small particle size and/or low amount of chrysotile mixed with residual proto-serpentine (Figure II.7). Conversely, typical dehydroxylation

temperature-peak close to 600 °C was observed with its associated exothermic peak after 4h of reaction.

X-ray diffraction peaks corresponding to brucite decrease significantly in intensity between three and four hours of reaction. This result is in agreement with TG measurements where brucite content decreases progressively and no brucite was detected after 8 hours of reaction (Figure II.5c and Figure II.7a). Proto-serpentine is still observed after 3 hours of reaction but it completely disappears within 4 hours. Single chrysotile was detected/observed by XRPD, TGA, and FESEM after 8 h of reaction. Moreover, TGA measurements indicate strong variations in serpentine content between 3 and 8 h of reaction (Table II.1).

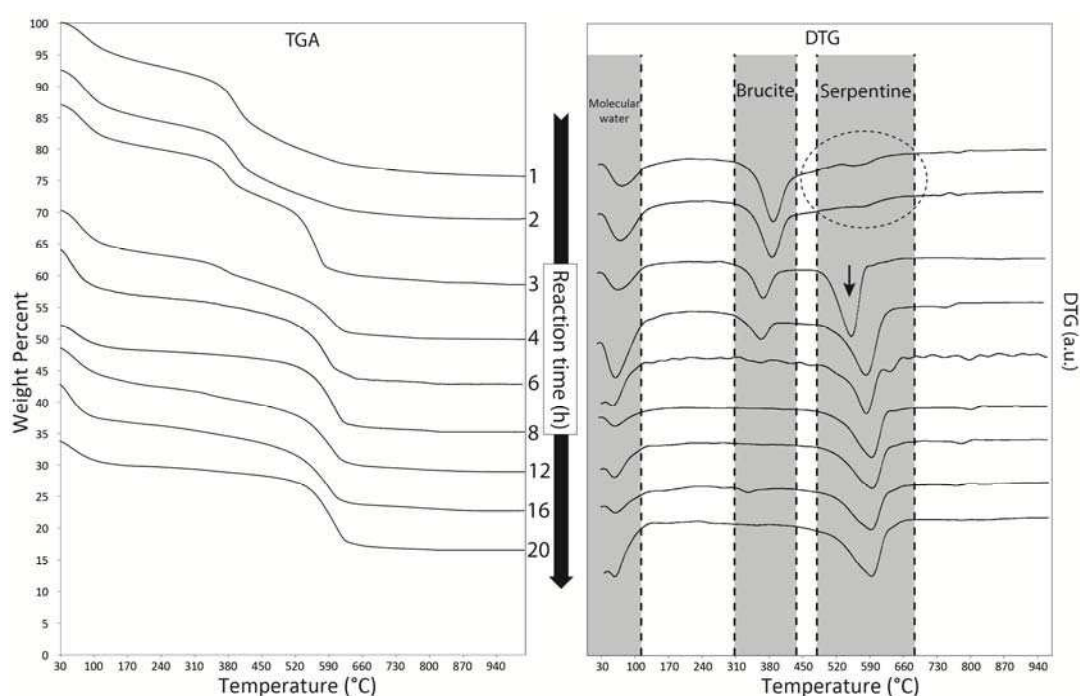


Figure II.7: TG measurements and the corresponding first-derivate curves (DTG) of samples that were collected during the nucleation and growth of chrysotile. Dotted ellipsoids indicate the proto-serpentine dehydroxylation range; arrow indicates chrysotile-nucleation event after 3 hours reaction time.

Based on these results, we assume that the crystal growth process of chrysotile takes place via simultaneous dissolution of proto-serpentine and brucite. In our system, the identified proto-serpentine could play two important roles; firstly, acting as nucleation agent for chrysotile and secondly, it provides the required chemical element for chrysotile growth. As mentioned above, this is in disagreement with a solid state transition process as early invoked by Jancar and Suvorov (2006).

II.A.3.d. Ostwald ripening growth of chrysotile

As invoked above, only chrysotile mineral was detected and/or observed after 8 h of reaction (Figure II.5c, Figure II.6d and Figure II.7), i.e. an apparent equilibrium between chrysotile and interacting solution was reached at this reaction time in the system. However, when different particle size populations co-exist in a given interacting fluid, Ostwald ripening growth can be active and it is often promoted at high temperature. In this way, conventional BET measurements have revealed that the specific surface area decreases from $206 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (8 h of reaction) to $185 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (30 h of reaction, Figure II.4). Based on this result and some FESEM observations, we conclude that the Ostwald ripening growth took place particularly between 8 and 30h of reaction at 300°C , i.e. dissolution of small chrysotile crystals and the re-deposition of the dissolved species on the surfaces of larger chrysotile crystals.

II.A.3.e. Influence of the temperature

In agreement with literature (Jancar and Suvorov, 2006; Korytkova et al., 2011), the reaction temperature plays a crucial role on the formation kinetics of chrysotile. For example, Figure II.8 summarizes XRD, TGA and FESEM results for two different temperature reactions (90°C and 200°C). Herein, chrysotile particles with tubular morphology were observed by FESEM for both temperatures. However, no clear evidence of chrysotile was obtained by XRD and TG measurements on solid products, possibly due to a slight proportion at the investigated reaction times of 2 days at 200°C and, 14 and 30 days at 90°C . Only brucite was clearly identified as crystalline phase in both cases. In analogy with reaction steps deduced from semi-continuous experiments (see above), we suspect that we reach the chrysotile nucleation event at 200°C after 2 days of reaction. Evidences of chrysotile nucleation events are less convincing at lower temperature (90°C) after 14 and 30 days of reaction. In summary, the reaction temperature plays a strong influence on the formation kinetics of chrysotile, but, it could also have a significant effect on the reaction pathway (e.g. inhibition of chrysotile formation and stabilisation of another silicate phases).

On the other hand, N_2 sorption isotherms have revealed a high specific surface area, $S_{\text{BET}} = 133.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ after 2 days of reaction at 200°C and $S_{\text{BET}} = 233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and

125.62 m² g⁻¹ after 14 days and 30 days of reaction at 90 °C, respectively. Adsorption and desorption branches present a large hysteresis (Figure II.9) and did not close completely until the relative pressure P/P_0 had returned to 0.4 in the desorption branch indicating a microporous material. This was confirmed by applying the BJH method on the sorption isotherms. Herein, the pore size is lower than 8 nm with a median around 3.8 nm for the both syntheses (Figure II.9 insets). The cumulative pore volume was 0.32 cm³ g⁻¹ after 30 days at 90°C and 0.20 cm³ g⁻¹ after 2 days at 200 °C.

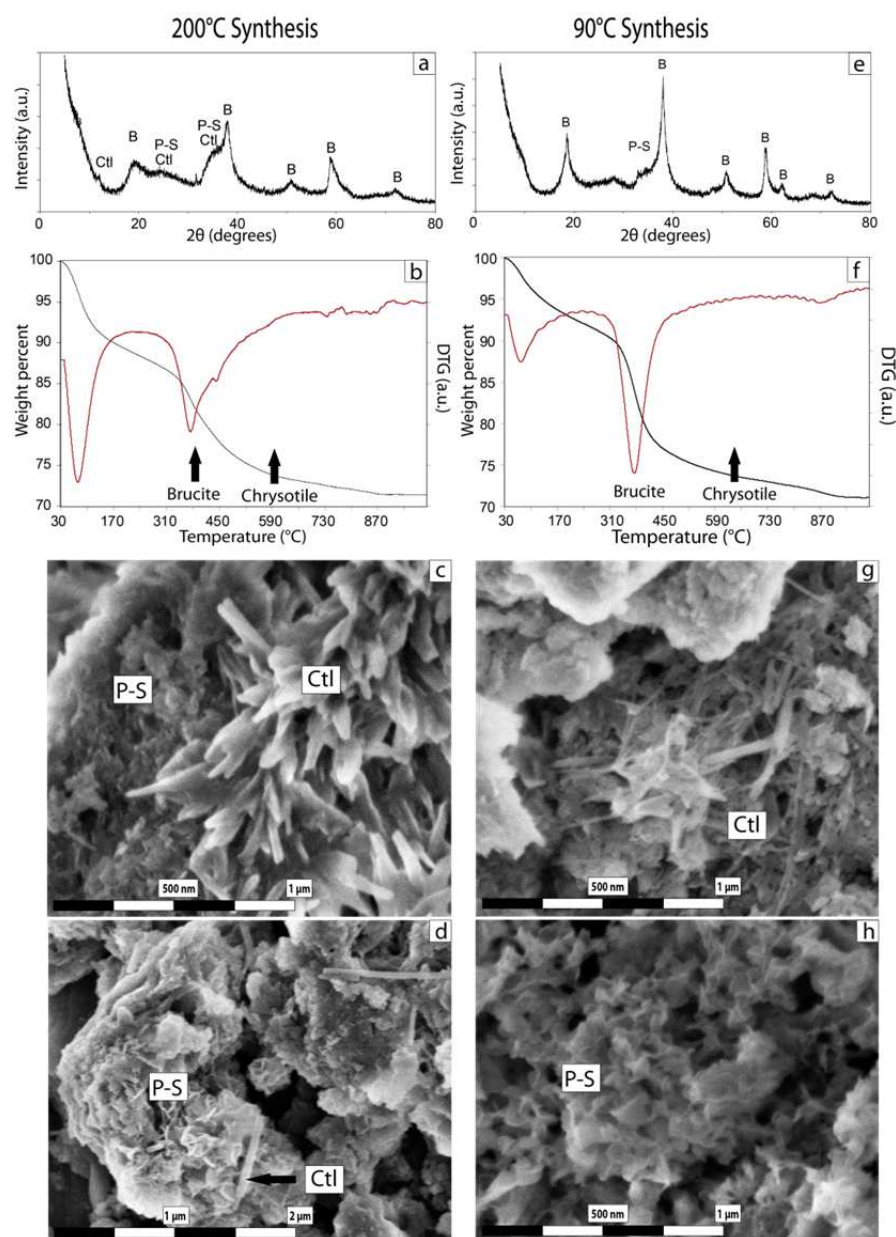


Figure II.8: Influence of reaction temperature on chrysotile formation at 200 °C (a–d, Run 12) and 90 °C (e–h, Run 14). a, e) Experimental XRPD patterns, b, f) TG curves, c–h) FESEM images. B=brucite, Ctl=chrysotile. The positions of the DTG peaks for reference chrysotile and brucite that were synthesized at 300 °C (Run 10) are reported for comparison.

II.A.3.f. Influence of the Si/Mg ratio

As described above, pure chrysotile was obtained at 300 °C after 30 hours of reaction by using a Si/Mg molar ratio of ≈ 0.67 , corresponding to the Si/Mg ratio in the serpentine minerals ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Initial amount of Si and Mg sources and Si/Mg molar ratio influences significantly the purity of chrysotile. Higher Si concentrations ($\text{Si/Mg} > 0.70$) systematically induced the precipitation of a swelling clay with a stevensite (Mg-smectite) structural formula $(\text{Na})_x(\text{Mg})_{3-x}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. This clay coprecipitate with chrysotile and brucite.. Mg-smectite was found as the unique mineral phase when Si/Mg ratio is constrained to 1.33. N_2 sorption isotherm revealed moderate specific surface area, $S_{\text{BET}} = 83.75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and conventional ethylene glycol test has confirmed the swelling property for this synthesized material (Figure II.10). FESEM image (inset in Figure II.10) shows corn flake-like morphology, typical for smectite clay (Bloise et al., 2012).

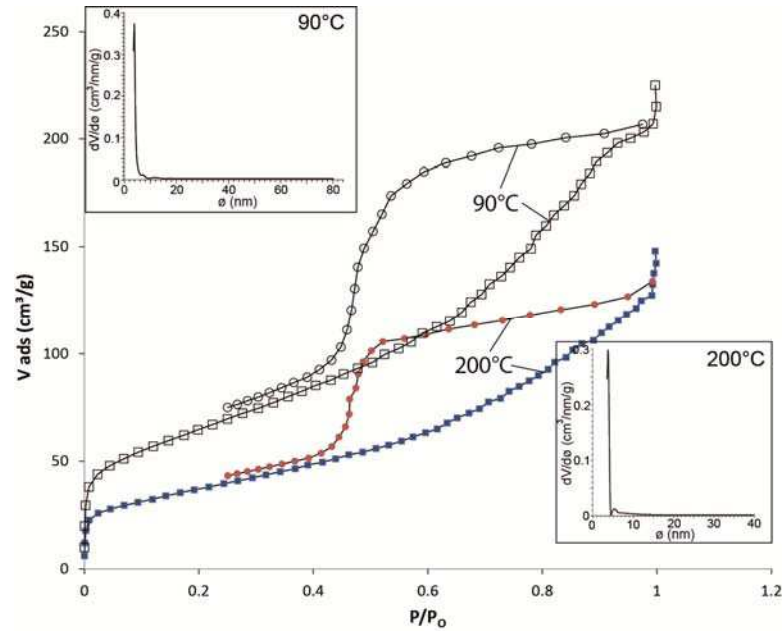


Figure II.9: N_2 -adsorption/desorption isotherms of the synthesized products after 2 days at 200 °C (Run 12) and 14 days at 90 °C (Run 13).

II.A.4. Conclusion

In this study, we highlight that chrysotile synthesis at 300 °C is the result of a complex reaction pathway. Proto-serpentine and brucite appears as transient phases during the first step of the reaction (two first hours). Then, chrysotile was nucleated

spontaneously from suspension and growth via simultaneous dissolution of proto-serpentine and brucite from 3 to 8 hours of reaction. The last step of the reaction is characterized by Ostwald ripening growth of chrysotile from 8 to 30 hours of reaction. Complementary experiments have confirmed a strong influence of reaction temperature on the kinetic formation of chrysotile. For exemple, we report that chrysotile can be formed at 90 °C, but, only some particles of chrysotile were observed after 14 days of reaction. Finally, variation of the Si/Mg molar ratio constrains the mineral composition in the final product at same P-T-pH conditions (Foresti et al., 2009).

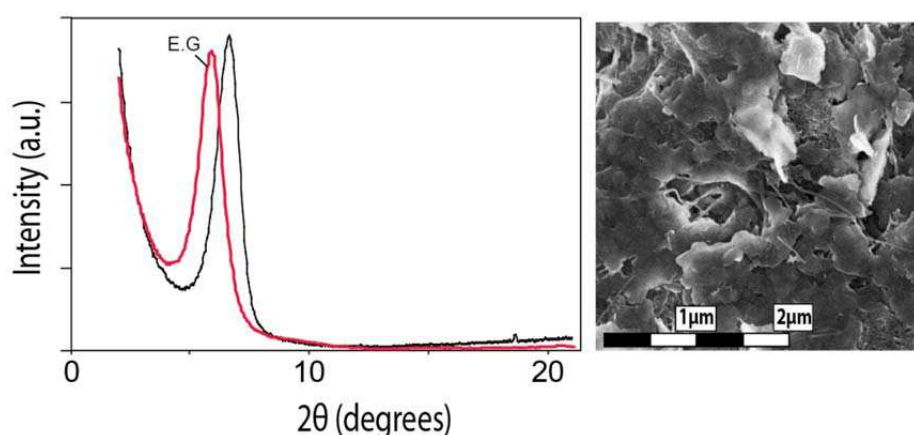


Figure II.10: Experimental XRPD patterns for an experiment at 300 °C with Si/Mg=1.33 (Run 14) before and after treatment with ethylene glycol (E.G.) and the corresponding FESEM image.

CHAPITRE III. Cinétique de serpentinisation en présence d'un fluide à alcalinité élevée

Dans cette étude, des expériences d'altération en système statique dit « système altération » ont été réalisées grâce à un système de 10 réacteurs isolés (Figure III.1) dont la température est contrôlée indépendamment jusqu'à 250 °C grâce à un moniteur four. Les réactions ont été réalisées en utilisant comme matériel de départ l'olivine San Carlos (Fo_{90}) ou des produits préalablement synthétisés (chrysotile, serpentine + brucite). L'olivine San Carlos est classiquement utilisée pour ce type de réaction en condition hydrothermale car elle est très homogène et considérée comme représentative de la moyenne des olivines périclitiques trouvées sur terre.

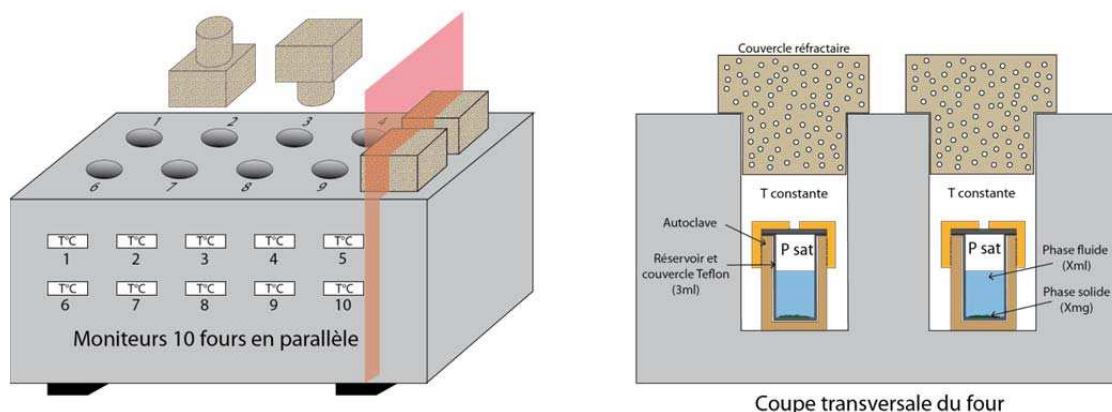


Figure III.1 : Schéma du système utilisé pour les expériences d'altération en réacteurs basse température.

Les échantillons d'olivine ont été broyés à plusieurs fractions de taille de grain (inférieures à 30 μm , de 30 μm à 56 μm , de 56 μm à 150 μm et supérieure à 150 μm). Comme pour la synthèse de serpentine, nous avons utilisé des solutions chargées à 1 M de NaOH pour obtenir un $\text{pH} > 13$ mesuré à 25 °C. Les réactions dans ces conditions ont été faites pour la plupart à une température de 200 °C et à la pression de vapeur saturante, soit 16 bar. De plus, pour certaines réactions d'altération, nous avons directement utilisé l'eau déionisée ou une solution d'acide nitrique concentrée à 0.3 M ayant un pH mesuré à 25 °C de 0.6. Dans une seconde étude, nous avons réalisé des séries d'expériences en présence de solution hautement alcaline chargée en ions carbonate (HCO_3^-) afin de caractériser l'effet de cette composante sur la réaction de serpentinisation. Pour ce faire de nouvelles solutions ont été préparées suivant le protocole présenté dans la section III.B.

Pour chaque expérience d'altération, nous utilisons un réservoir en téflon neuf de 3 ml inséré dans l'autoclave pour recevoir les réactifs (solide + fluide n'excédant jamais 1.5 ml). Chaque autoclave est fermé hermétiquement puis l'alvéole est isolée par un couvercle en matériel réfractaire pour des réactions de plusieurs heures à plusieurs mois, à une température stable et à la pression de vapeur saturante.

Chaque réaction est stoppée par une trempe dans l'eau froide. Compte tenu de la taille d'un autoclave, la chute de température est quasiment immédiate. Le fluide est récupéré à l'aide d'une seringue, puis filtré à l'aide d'un micro-filtre (0.43 μm). Le solide est quant à lui rincé une fois à l'eau distillée directement dans le tube en téflon, puis est laissé à l'étuve à 80 °C pendant 24 heures pour un séchage complet.

Les résultats de ces deux études sont présentés dans la suite de ce chapitre en anglais sous la forme d'un article publié et d'un article soumis pour publication.

III.A. Article: Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions

Romain Lafay ^{1*}, German Montes-Hernandez ^{1*}, Emilie Janots¹, Rodica Chiriac²,
Nathaniel Findling¹, Francois Toche²

¹ Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), UJF-CNRS, F-38041, Grenoble I,
Cedex 9, France

² Université Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS
5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Article publié dans Journal of Crystal Growth

Volume 347 (2012) pages 62–72

doi:10.1016/j.jcrysgro.2012.02.040

Abstract

Olivine mineral replacement by serpentine is one major alteration reaction of oceanic hydrothermalism. In the present experimental study, olivine grains were replaced by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. In our study, olivine replacement implied a spatial and temporal coupling of dissolution and precipitation reactions at the interface between olivine and chrysotile-brucite minerals. Coupled dissolution-precipitation led to the alteration of starting olivine grains (so-called primary or parent mineral) to a porous mineral assemblage of chrysotile and brucite with preservation of the initial olivine morphology. This mineral replacement reaction of olivine (serpentinization) has been characterized using XRD, FESEM and FTIR measurements. Moreover, a simple and novel method is here proposed to quantify the mineral replacement rate (or serpentinization rate) of olivine by using thermogravimetric (TG) and differential TG (DTG) analyses. Serpentinization extent depends on the grain size: it is complete after 30 days of reaction for the smallest olivine grains ($<30\text{ }\mu\text{m}$), after 90 days of reaction for the intermediate olivine grains ($30\text{-}56\text{ }\mu\text{m}$) and reaches 55% of olivine replacement after 90 days for the largest fraction ($56\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$). Based on the fitting of the serpentinization extent (ξ_t) versus time (t) by using a kinetic pseudo-second-order model, the serpentinization rates vary from $3.6 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ to $1.4 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ depending on the olivine grain size. An additional correlation between FTIR spectra analysis and TG measurements is proposed. The mineral replacement reactions frequently observed in natural alteration processes could be a powerful synthesis route to design new porous and/or nanostructured materials.

Keywords: *Serpentinization; Mineral replacement rate; Alkaline medium; Chrysotile nanotubes; TG analyses*

III.A.1. Introduction

Serpentine minerals (chrysotile, lizardite and antigorite) are widespread in Earth oceanic lithosphere and are frequently found in chondrites and other extraterrestrial objects. Serpentine mineralization is of great interest in several fields of research. Serpentinized rocks present a great enrichment in trace elements compared to primary mantle rocks (Deschamps et al., 2010; Hattori and Guillot, 2003, 2007; Lee et al., 2008; McCollom and Shock, 1998; Vils et al., 2008). Serpentine appears as a vector for trace elements between crustal and mantle reservoirs (Deschamps et al., 2011; Guillot et al., 2001; Hattori and Guillot, 2003; McCollom and Shock, 1998). Experimental studies have tested the influence of major (e.g. Fe, Ni) and/or trace elements (e.g. Li) on the growth of serpentine (Bloise et al., 2009a, 2009b, 2010; Korytkova et al., 2007b; McDonald et al., 2009; Wunder et al., 2010). This kind of synthesis experiments presents a great interest in medical research due to the asbestos toxicity that can be induced by inhalation of magnesium silicates fibers including chrysotile (Falini et al., 2006; Foresti et al., 2009; Gualtieri et al., 2008; Sabatino et al., 2007). Serpentine minerals are also crucial for sequestration of CO₂ due to its availability and sequestration capacity (Beinlich et al., 2010; Larachi et al., 2010; McCollom and Seewald, 2001). Indeed a lot of studies are looking for technologies that could possibly contribute to reduce carbon dioxide emissions. Geological sequestration and ex-situ mineralization of CO₂ using serpentine could be one of the most efficient methods considering the enormous quantity of serpentine on Earth (Yajima et al., 2005).

In meteorites, serpentine minerals are directly linked to aqueous alteration processes and reaction conditions (e.g. Beck et al., 2010 and references therein). In the oceanic lithosphere, serpentines result from interaction between mantle rocks (peridotite composed by olivine and pyroxenes) and hydrothermal fluids, generally with high fracturation dynamic (Andreani et al., 2004, 2007). Olivine alters along grain boundaries and fractures to produce a mesh texture that preserves the original olivine morphology at the grain scale (Evans, 2004; Wicks and Whittaker, 1977). This olivine replacement by serpentine is best explained by coupled dissolution-precipitation processes (Putnis and Putnis, 2007; Putnis A., 2002; Putnis, 2009). This reequilibration process leads to the replacement of one pristine mineral by a

secondary mineral (or assemblage) with a lower solubility in the fluid. Replacement occurs at the fluid/solid interface maintaining the original external grain shape (pseudomorphism). During alteration, a secondary porosity is commonly produced due to volume difference between pristine and secondary minerals, material loss during dissolution and grain fracturation (Andreani et al., 2004, 2007). Secondary porosity enables the fluid to move interstitially towards the reaction front until the complete mineral replacement reaction. In oceanic lithosphere, peridotite replacement, and consequent element redistribution associated with this alteration, is primarily controlled by the physic-chemical conditions of the hydrothermal fluid (Temperature, Pressure, fluid speciation, pH). Fluids escaping from deep sea hydrothermal vents show a large variety of composition and pH, reflecting a large range of possible physic-chemical conditions. Amongst them, alkaline fluids with high pH were collected in some hydrothermal fields (e.g., Kelley et al., 2001; Ludwig et al., 2006).

Numerous experimental studies were conducted to reproduce serpentinization in hydrothermal context (Allen and Seyfried, 2003; Macdonald and Fyfe, 1985; Marcaillou et al., 2011; Martin and Fyfe, 1970; Seyfried Jr and Dibble Jr, 1980; Seyfried Jr. et al., 2007; Wegner and Ernst, 1983; Yada and Iishi, 1977) and explain serpentine growth (Baronnet and Devouard, 1996). Kinetic appears faster under alkaline conditions (Yada and Iishi, 1974, 1977) but few recent studies have addressed the role of pH on serpentinization kinetic, particularly in alkaline conditions.

In the present experimental study, we have investigated the process and kinetics of olivine serpentinization in alkaline hydrothermal conditions (pH = 13.5, measured at 25 °C). Experimental products were characterized using XRD, FESEM and FTIR. The serpentinization rate was determined using a simple and novel method based on thermogravimetric analyses (TGA/DTGA). This demonstrates that serpentinization is much faster under alkaline conditions referring to previous study at comparable conditions (Marcaillou et al., 2011; Martin and Fyfe, 1970; Seyfried Jr. et al., 2007) and can lead to total replacement of <30 μm olivine in less than 30 days and 90 days for 30<particle size<56 μm .

III.A.2. Materials and Methods

Millimetric grains of olivine San Carlos (Fo_{90}) were crushed by using a Fritsch Pulverisette 7 micro-crusher. Three classes of grain/particle size (particle size $< 30\mu\text{m}$, $30 < \text{particle size} < 56\mu\text{m}$ and $56 < \text{particle size} < 150\mu\text{m}$) were isolated by sieving. The samples were washed three times using high-pure water in order to remove the ultrafine particles that possibly stuck at grain surfaces during crushing step. Optical and electron microscopy was performed to control the initial state/appearance of olivine surfaces.

III.A.2.a. *Alteration experiments*

1.5ml of high alkaline solution (1M of NaOH, $\text{pH} \approx 13.5$ at 25°C) and 100mg of San Carlos olivine at a given class of particle size were placed in a Teflon cell reaction (cap-cell also in Teflon). Cell reaction and cap-cell were previously washed by an acidic treatment followed by washing with high-pure water. This cell reaction was immediately assembled into a steel autoclave without agitation, referred as “static batch reactor” and the closed autoclave was placed in a multi-oven (ten independent-temperature compartments) and heated to 150°C or 200°C ($P_{\text{sat}} \approx 0.5\text{ MPa}$ and $P_{\text{sat}} \approx 1.6\text{ MPa}$). Various olivine-alkaline solution reaction times from 3 hours to 90 days were considered in order to determine the mineral replacement rate (or serpentinization rate) of olivine at the investigated hydrothermal conditions. Particularly, the effect of initial particle size (three different classes: particle size $< 30\mu\text{m}$, $30 < \text{particle size} < 56\mu\text{m}$ and $56 < \text{particle size} < 150\mu\text{m}$) on the serpentinization rate of olivine was tested. All experimental conditions are summarized in Table III.1.

At the end of the experiment, the autoclave was quenched in cold water. This manipulation avoids precipitation during cooling with no perturbation of the reaction products. Then, the autoclave was disassembled and the fluid was collected for pH and major elements concentration (Mg, Fe and Si) measurements (not shown in this study). After all experiments, pH of the experimental fluid is still around 13.5 (measured at 25°C). The solid product was dried directly in the Teflon cell at 80°C for 24 hours. The dry solid product was recovered for further solid characterizations described below.

Table III.1 : Summary of the experimental conditions. All experiments have been performed at pH 13.5 (measured at 25 °C). Saturated pressure is constant: 1.6 MPa for 200 °C and 0.5 MPa for 150 °C reactions. Fluid/rock ratio is always ≈ 15 . O: olivine, C: chrysotile, B: brucite

Run no.	T (°C)	Time	grain size (μm)	Olivine to Chrysotile conversion (%)	products starting-material
1	200	3 h	$<30 \mu\text{m}$	10.3	O>C>B
2	200	16 h	$<30 \mu\text{m}$	21.7	O>C>B
3	200	24 h	$<30 \mu\text{m}$	24.6	O>C>B
4	200	48 h	$<30 \mu\text{m}$	37.5	O>C>B
5	200	72 h	$<30 \mu\text{m}$	51.7	O \approx C>B
6	200	10 day	$<30 \mu\text{m}$	73.8	C>O>B
7	200	20 day	$<30 \mu\text{m}$	88.8	C>B>O
8	200	30 day	$<30 \mu\text{m}$	98.0	C>B
9	200	90 day	$<30 \mu\text{m}$	98.2	C>B
10	150	30 day	$<30 \mu\text{m}$	49.5	O \approx C>B
11	150	66 day	$<30 \mu\text{m}$	not determined	C>O>B
12	200	3day	30-56 μm	19.6	O>C>B
13	200	10 day	30-56 μm	26.2	O>C>B
14	200	24 day	30-56 μm	46.2	O \approx C>B
15	200	41 day	30-56 μm	77.1	C>O>B
16	200	51 day	30-56 μm	71.1	C>O>B
17	200	72 day	30-56 μm	88.9	C>B>O
18	200	90 day	30-56 μm	94.4	C>B>O
19	200	13 day	56-150 μm	10.7	O>C>B
20	200	32 day	56-150 μm	26.6	O>C>B
21	200	60 day	56-150 μm	44.2	O>C>B
22	200	90 day	56-150 μm	55.4	C>O>B

III.A.2.b. X-Ray diffraction measurements

X-Ray diffraction (XRD) analyses were performed in the ISTerre laboratory. All samples were crushed manually. The powders were carefully placed and manually compacted in borosilicated capillaries of 500 μm of diameter, this corresponds to about 5 mg of sample. XRD patterns were recorded with a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a SolX Si (Li) solid state detector from Baltic Scientific Instruments using $\text{CuK}\alpha 1\text{-K}\alpha 2$ radiation and a Göbel mirror. Intensities were recorded for an 2θ interval from 5 to 80° with an 8 s counting time per 0.024° 2θ step for bulk mineralogy determination.

III.A.2.c. FESEM observations

Grain size and morphology of the experimental products were characterized using secondary or backscattering electrons. Micro-imaging was obtained using Zeiss

Ultra 55 Field emission gun scanning electron microscopy (FESEM). This enables a spatial resolution of approximately 1nm at 15 kV. Samples were dispersed by ultrasonic treatment in absolute ethanol for at least 5mn in order to disaggregate the particles. One or two drops of dispersion were placed onto an aluminium support and coated with a thin film of platinum for SEM observation.

III.A.2.d. Thermogravimetric analyses (TGA)

TGA for experimental solid products were performed with a TGA/SDTA 851° Mettler Toledo instrument under the following conditions: sample mass of about 10 mg, platine crucible of 150 μ l with a pinhole, heating rate of 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, and inert N_2 atmosphere of 50 ml min^{-1} . Sample mass loss and associated thermal effects were obtained by TGA/DTGA in a temperature range from 30 to 1200 $^{\circ}\text{C}$. In order to identify the different mass loss steps, the TGA first derivative (rate of mass loss) was used. TGA apparatus was calibrated in terms of mass and temperature. Calcium oxalate was used for the sample mass calibration. The melting points of three compounds (indium, aluminium and copper) obtained from the DTGA signals were used for the sample temperature calibration. The temperature accuracy of the TGA/SDTA system is about ± 0.25 $^{\circ}\text{C}$. The weighting accuracy is around 0.1 μg , which correspond to 0.01% for a 10 mg sample.

III.A.2.e. FTIR measurements

FTIR measurements (in transmission mode) were performed using an IR microscope Bruker Hyperion 3000. The IR beam was focused through a 15x lens and the typical size of infrared aperture is 50*50 μm^2 . The light source is a Globar(TM) and the beam splitter is in KBr. The spectra were measured from 700 to 4000 cm^{-1} (4 cm^{-1} resolution) with a MCT monodetector cooled by liquid nitrogen.

Samples must be thin (less than 100 μm) and flat to avoid absorption band saturation or scattering effects. Sample preparation has involved a careful crushing of samples in mortar and manual compaction of fine crushed particles between two K-Br windows. Five spectra per samples were realized; they were fitted using OPUS software.

III.A.3. Results and discussion

III.A.3.a. Serpentinization reaction under alkaline conditions

Secondary minerals were identified by XRD and FESEM (Figure III.2 and Figure III.3) and they were quantified by TGA (Figure III.4). Under alkaline conditions, olivine is replaced by chrysotile and brucite, independently on the starting grain size of olivine. No other minerals were detected and/or observed during this alteration reaction.

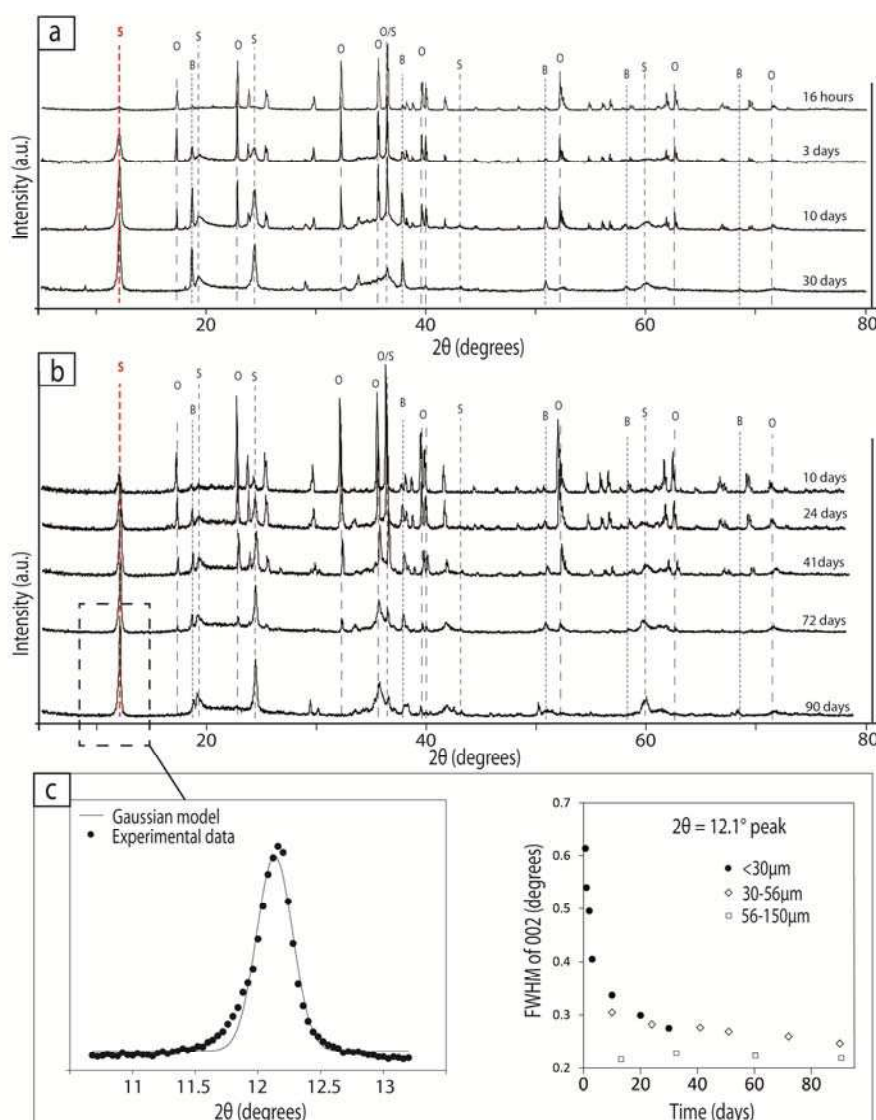


Figure III.2: XRD patterns following reaction advancement, a) with starting grain size <30 μm, b) with starting grain size 30-56 μm, c) example of plot for the peak corresponding to bragg angle (2θ) of 12.1° and miller indice (002) with a gaussian deconvolution and plot of FWHM following reaction time for this peak. O: olivine, B: Brucite and S: serpentine.

FESEM micro-imaging has revealed a clear evolution of particle size and morphology of crystal faces during serpentization advancement (Figure III.3). Serpentine nucleation at olivine-alkaline solution interfaces is observable by FESEM after only few hours of reaction when the starting grain size is $<30\ \mu\text{m}$ (Figure III.3a). These occur as nanosized nodules forming irregular sub-micrometric rods. They are still observed onto olivine surfaces after few days of reaction and a more advanced serpentization reaction (Figure III.3c).

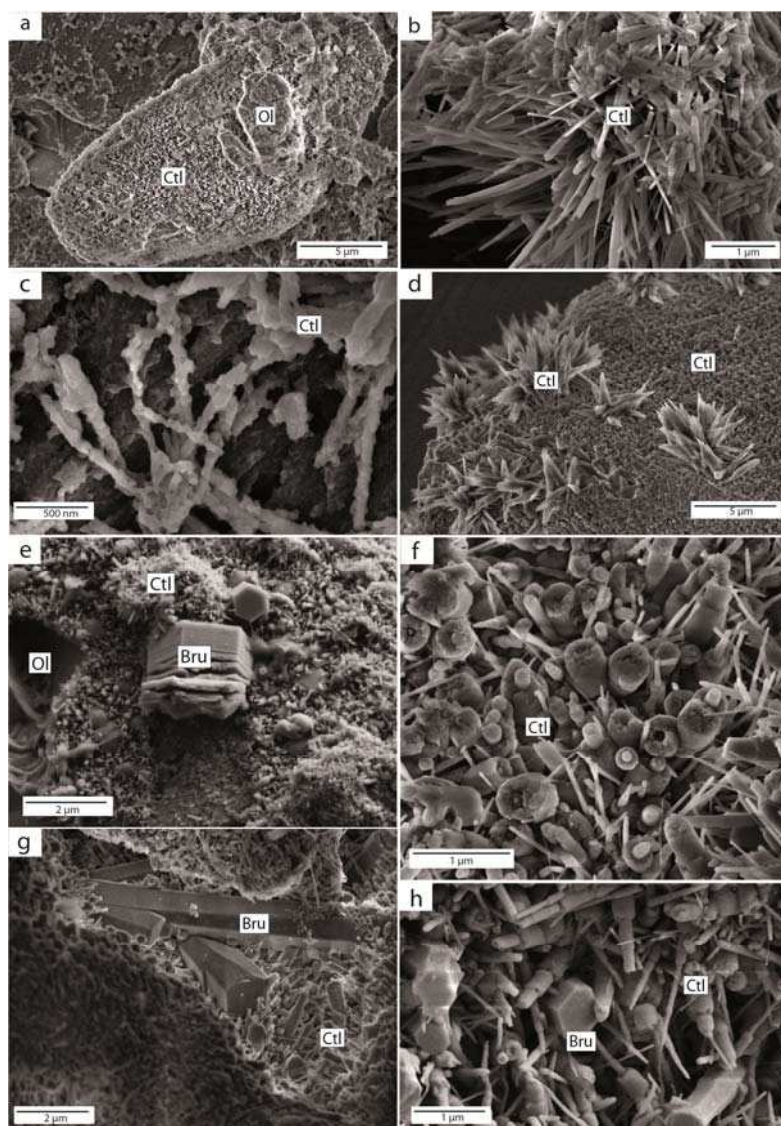
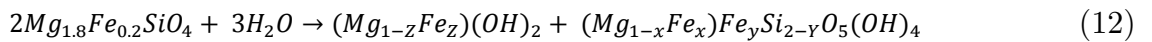


Figure III.3: Scanning electron microscope imaging of the experimental products. All shown experiments have been performed at pH=13.5 (at 25 °C) and 200 °C, for $<30\ \mu\text{m}$ (a, b, c and e), 30-56 μm (d, f, g) and 56-150 μm (h) grains size. a) chrysotile and brucite nodules after 3hours of reaction (run no.1), b) chrysotile tube after 30 days of reaction (run 8) and c) nodules aggregated in a tubular shape after 3 days of reaction (run no.5), d) chrysotiles “bunch” at olivine grain surface after 10 days of reaction (run no.13), e) characteristic brucite/chrysotile assemblage after 30 days of reaction (run no.6), f,g) characteristic brucite/chrysotile assemblage and thick cylinder-in cylinder chrysotile after 90 days of reaction (run no.18), and h) characteristic brucite/chrysotile assemblage after 32 days of reaction (run no.20). Bru: brucite, Ctl: chrysotile, Ol: olivine.

The irregular sub-micrometric rods were identified as chrysotile and brucite “nucleates” from TGA/DTGA in the solid product (Figure III.3). While brucite is detected by XRD in the first stages of replacement (e.g. 3 hours of reaction for <30 µm grains), chrysotile was not detected by XRD, possibly due to its poor crystallinity and/or nanometric size. Chrysotile was detected by XRD after 16h of reaction for the smallest starting grains (<30 µm), however, several days of olivine-fluid interactions are required when the starting grain size is >30 µm (Figure III.2a, b). At advanced alteration stages, serpentinized samples consist of tubular, conical and cylinder-in-cylinder chrysotile with nanometric diameter and micro-sized hexagonal brucite were clearly observed (Figure III.3e, g, h). Diameter of secondary products depends of the starting material grain size. It increases from ≈50 nm for the <30 µm, to 200-300 nm for 30-56 µm and 56-150 µm fractions. Lizardite was not observed. Previous study suggested that lizardite crystallized at lower levels of supersaturation than chrysotile (Normand et al., 2002). Here, we confirm that high alkaline pH favors chrysotile precipitation (Yada and Iishi, 1974, 1977).

In natural samples, olivine replacement in mesh texture is commonly described as an assemblage of serpentine±brucite±magnetite. Typically, the magnetite amount depends on the Mg# ($Mg\# = Mg / (Mg + Fe)$) in primary olivine. Neither iron oxides (ex. magnetite or hematite) nor oxyhydroxides (ex. goethite) were observed in our experiments. Semi-quantitative EDS analyses have revealed that the initial iron contained in olivine was preferentially incorporated as Fe^{2+} into brucite ($Mg\#_{brucite}=0.84$), and slightly sequestered into/onto chrysotile ($Mg\#_{chrysotile}=0.95$) compared to starting San-Carlos olivine. In our conditions a part of Fe^{3+} (not determined) might substitute to Si into the chrysotile. In our experiments, one general reaction of San Carlos olivine alteration can be written as follows:



with $X+Y \approx 0.05$ and $Z \approx 0.16$. This isochemical reaction implies a volume increase of ≈25% (see discussion below).

On the XRD patterns (Figure III.2), characteristic peaks of chrysotile appear in the first hours or days of reaction, depending on the initial particle size of olivine (Figure III.2a, b). Secondary product growth rate is related to the variation of the

crystal size with time. On the XRD patterns the full width at half maximum (FWHM) parameter for specific peaks, corresponding to a crystalline compound, can be directly associated to its coherent domain size when instrumental resolution function (IRF) and strain contribution are known. In our case, the FWHM for the plane (002) of chrysotile was used to obtain an estimation of the chrysotile size variation during the serpentization process.

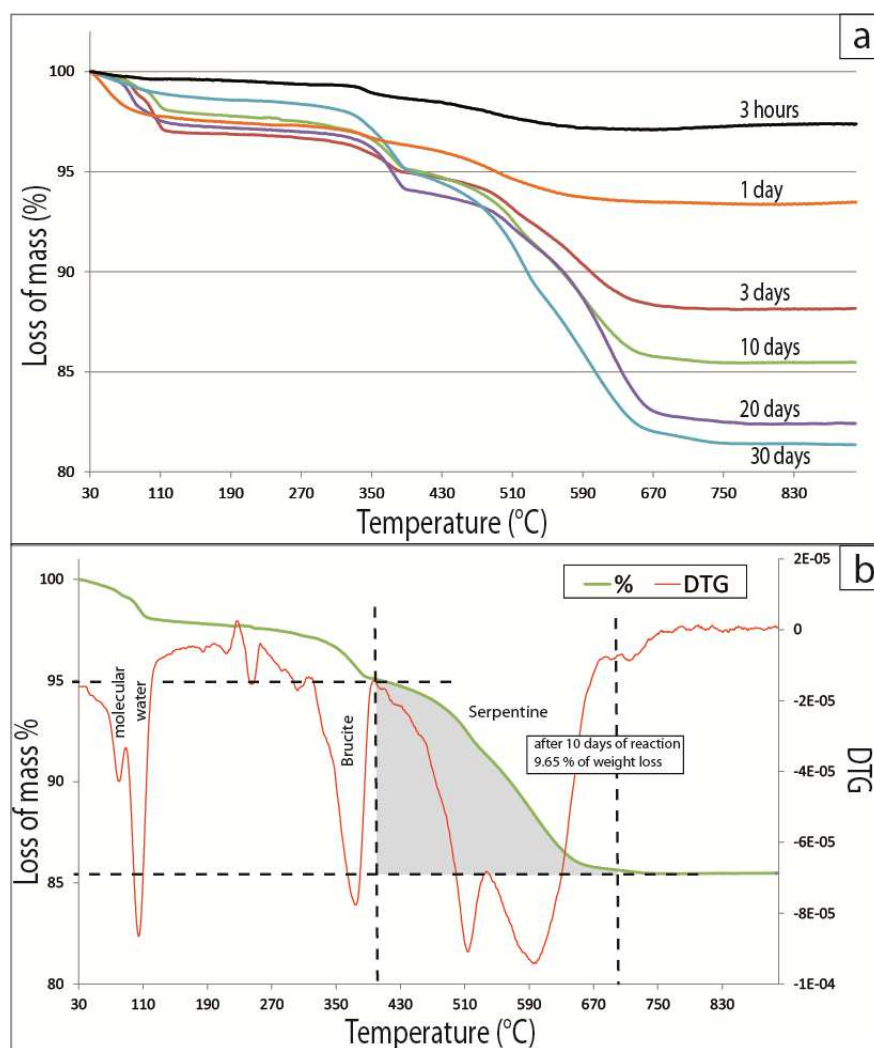


Figure III.4: a) Thermogravimetric analyses (TGA) for experiments of 3 hours to 30 days (run no. 1,3,5,6,7 and 8) with fraction grains $<30\ \mu\text{m}$, b) focus and decomposition of TGA and DTG corresponding spectra after 10 days of reaction.

Here, a decrease of FWHM implies an increase of coherent domain size as specified in the Scherrer equation. The FWHM variation with the reaction time reported in Figure III.2c shows a fast crystal growth step followed by a slow crystal growth step for chrysotile from 3 hours to 30 days when starting grain size is <30

μm . Conversely, chrysotile coherent domain varies only moderately from 20 to 90 days for starting grain size $> 30 \mu\text{m}$ (Figure III.2c).

In this latter case, two explanations are possible: firstly, a preferential growth of other(s) crystal plane(s) than plane (002) is involved, secondly, a dominant nucleation events promoting an increase of particle number concentration with time during mineral replacement of olivine can occur. FESEM observations support the first assumption because they have revealed a higher radial growth of tubular chrysotile for larger starting grain size (30-56 μm and 56-150 μm) at similar reaction time (Figure III.3f, h).

III.A.3.b. *Determination of serpentinization rate*

The time for complete olivine-to-serpentine transformation or complete serpentinization process depends on the starting grain size. For example, 30 days were required when starting grain size was $<30 \mu\text{m}$ while about 90 days were required for the 30- 56 μm fraction (Figure III.2a, b). For 56-150 μm starting grain size, around 55% of mineral replacement was reached after 90 days of experiments.

Serpentinization rate of olivine was determined by using a simple and novel method combining TGA and DTGA. TGA/DTGA were performed to quantify the molecular water (adsorbed or confined in pores) and hydroxyl groups (-OH) (incorporated in brucite and chrysotile) as illustrated in Figure III.4. In general, molecular water (H_2O) adsorbed or confined in pores onto mineral assemblage, was released at moderate temperature ($<200^\circ\text{C}$). Conversely, the brucite and chrysotile minerals were dehydroxylated at higher temperatures. Here, a dehydroxylation peak closed to 370°C was associated to brucite. This peak was shifted towards lower temperature, compared to the dehydroxylation of pure brucite peaking at 430°C . This change of thermal stability was related to a significant incorporated amount of iron (Fe^{2+}) into brucite structure as recently claimed by Okamoto et al., (2011). Additionally we observed that weight loss ratio between serpentine and brucite is not constant following reaction advancement.

Regarding the chrysotile, it was observed that it starts to be dehydroxylated at about 400°C and it was completely dehydroxylated at approximately 700°C for

most of the experiments. In several cases, two typical dehydroxylation episodes were measured at 515 and 600 °C, respectively. We note that the starting dehydroxylation step for chrysotile can be overlapped with residual –OH from dehydroxylation of brucite, possibly producing a slight over-estimation of incorporated –OH into the chrysotile phase. This direct measurement was used to calculate the serpentinization extent (%) at a given reaction time as follows:

$$\xi_t = \frac{(OH)_{measured}}{(OH)_{theoretical}} * 100 \quad (13)$$

where $(-OH)_{theoretical}$ is the theoretical weigh (in %) of hydroxyl groups incorporated in chrysotile (400 to 700 °C) with a chemical formula simplified to $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ for the $(-OH)_{theoretical}$ considered. Then, the serpentinization extent was correlated with reaction time (ξ_t vs. t). These experimental-calculated data is displayed in Figure III.5. As previously stated, a complete serpentinization extent was determined after 30 days for smaller olivine grains ($<30 \mu m$) and after 90 days for intermediate olivine grains ($30 < \text{grain size} < 56 \mu m$). These results clearly show that the serpentinization rate strongly depends on the starting grain size of olivine. This explains why for larger olivine grains ($56 < \text{grain size} < 150 \mu m$), about 55 % of serpentinization extent was only reached after 90 days of olivine-fluid interactions.

Experimental data reported in Figure III.5 were fitted by using a kinetic pseudo-second-order model. This simple kinetic model describes a fast serpentinization step followed by a slow serpentinization step until an asymptotic maximum with time. Its integrated form can be expressed as follows:

$$\xi_t = \frac{\xi_{max} t}{t_{1/2} + t} \quad (14)$$

where ξ_t , is the serpentinization extent for a given reaction time t , ξ_{max} , the maximum serpentinization extent (close to 100 % for a complete serpentinization) and $t_{1/2}$ the half serpentinization time. The fast serpentinization step can be associated to the fast dissolution of smaller olivine grains initially far from equilibrium, but the dissolution process was spatially and temporally coupled to a fast precipitation of chrysotile and brucite. For this reason, the external shape of starting olivine grains (primary or parent mineral) was preserved, leading to a porous

granular material composed of chrysotile and brucite minerals when complete mineral replacement of olivine was reached.

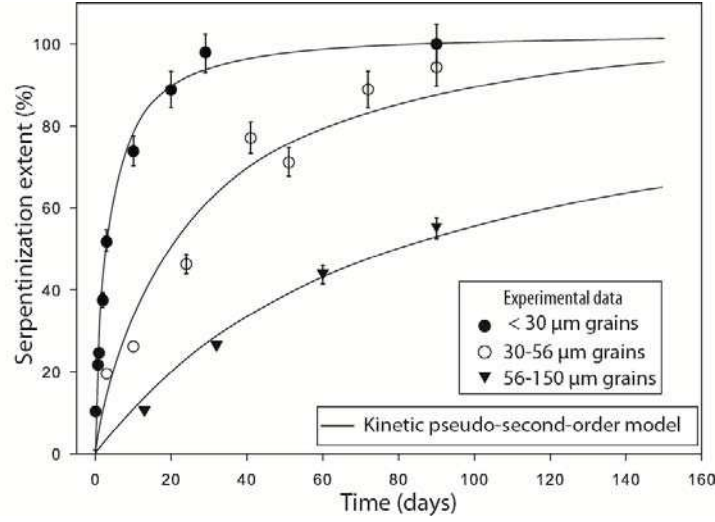


Figure III.5: Serpentinization degree versus time for the hydration reaction at different grain sizes for $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{sat}}=1.6\text{ MPa}$ and $\text{fluid/solid}=15$. Maximum error bars corresponding to 5% of the serpentinization extent calculated was also reported. Data were fitted by using a kinetic pseudo-second-order model.

Finally, the mineral replacement initial-rate v_0 (or serpentinization initial-rate) was defined as the slope of the tangent line when time t tends toward zero on the r vs t curve. Analytically, $v_0=(\xi_{\text{max}}/t_{1/2})$ and it varies from $3.6 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ to $1.4 \times 10^{-7}\text{ s}^{-1}$ respectively for $<30\mu\text{m}$ grain size and $56\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$ grain size. Full serpentinization was not obtain experimentally on $56<\text{particle size}<150\text{ }\mu\text{m}$ but the theoretical model presented predict a close to complete serpentinization ($>90\%$) around 2 years.

Indeed, the fluid/olivine interface depending of the initial olivine grain size is the main factor controlling the initial rate. These kinetic parameters concerning the three different size classes of olivine and respective correlation factors are summarized in Table III.2.

The uncertainties of the TG-method result from the calculation method. The main approximation is the systematic consideration of the same temperature range ($400\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$). Referring to all the experiments, a variation of the temperature range of $\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ will only induce a difference of 1-5% for the final serpentinization advancement calculated. Based on this calculation we assure that the maximum uncertainty of the proposed methods is around 5% as reported in Figure III.5. The

uncertainty on the calculated initial rate is directly depending on the standard deviation obtained for $t_{1/2}$ and ξ_{\max} (Table III.2).

Table III.2: Summary of kinetic parameters obtained from the pseudo-second-order model.

Initial particle size of olivine	Smax (%)		$t_{1/2}$ (days)	Initial rate (1/s)	fitting r^2
	Exp.	Calc.			
<30 μm	97.96	100 \pm 1.7	3.2 \pm 0.3	3.62E-06 \pm 0.35E-06	0.989
30-56 μm	94.35	100 \pm 8.5	23.1 \pm 5.3	5.01E-07 \pm 0.9E-07	0.947
56-150 μm	55.4	100 \pm 16	79 \pm 21	1.46E-07 \pm 0.2E-07	0.981

In a complementary way, the transmission FTIR spectra were obtained. Characteristic stretching bands for hydroxyl group (-OH) in chrysotile-brucite and for Si-O group in olivine-chrysotile were used. Particularly, the relative (-OH)/(Si-O) ratio using integrated bands intensities or maximum band intensities was correlated with the serpentinization extent deduced from TG/DTG analyses (Figure III.6). This gives two calibration curves that can be used to determine serpentinization rate using FTIR measurements. However, FTIR measurements should be taken with caution because of the overlapping of -OH (for brucite and serpentine) and Si-O groups (for serpentine and olivine). We could overcome this problem if serpentine/brucite produced molar ratio stayed constant following reaction time, but as described before it is not the case. Here, we conclude that the TG/DTG analyses are a powerful tool to determine the mineral replacement rate of olivine by chrysotile-brucite mineral assemblage. For this specific case, the FTIR measurements provide a first information about the olivine serpentinization extent.

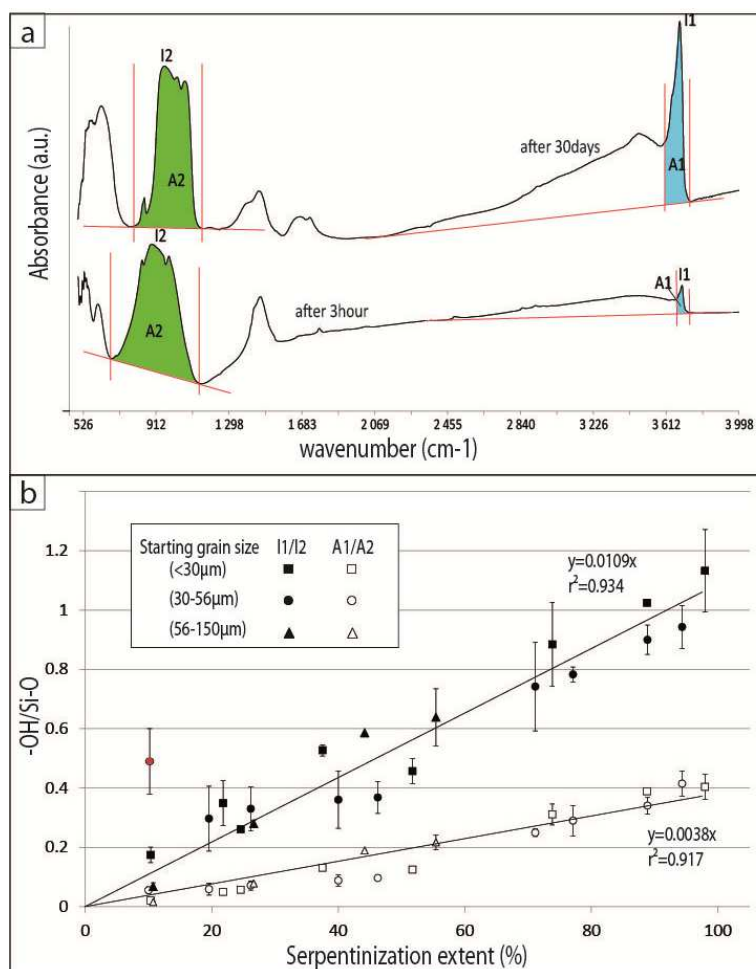


Figure III.6: a) Transmission spectra (in absorbance) for starting grain size <30 μm after 3 hour (run no.1) and 30 days (run no.8) of reaction with corresponding base line and range employed for treatment. Blue area correspond to -OH band integration A1 with maximum intensity I1, green area correspond to Si-O band integration A2 with maximum intensity I2, **b)** corresponding -OH/Si-O ratio: A1/A2 and I1/I2 following serpentinitization advancement determined by TG and DTG analysis, square, triangle and circles correspond respectively to experiments for <30 μm, 30-56 μm and 56-150 μm starting grain size fraction (empty for A1/A2 and black for I1/I2) with corresponding standard deviation corresponding, black line correspond to best linear regression with the exclusion of red point.

This study confirms that the serpentinitization rate is enhanced by high alkaline conditions. Serpentinisation rate has been studied for a large variety of experimental conditions under neutral conditions (Allen and Seyfried, 2003; Bentabol et al., 2009; Macdonald and Fyfe, 1985; Marcaillou et al., 2011; Martin and Fyfe, 1970; Seyfried Jr and Dibble Jr, 1980; Seyfried Jr. et al., 2007; Wegner and Ernst, 1983; Yada and Iishi, 1977). For comparison, serpentinitization extent of 50-100 μm starting grain size at 200 °C reached only ~20% after ~4 months under neutral conditions (Seyfried et al., 2007). This corresponds to a kinetic 5 times slower to our results on the largest starting grain size (56-150 μm).

III.A.3.c. Serpentinization steps and reaction mechanism

Contemporaneously, the first steps of reaction in alkaline medium are characterized by a fast dissolution of olivine associated to the formation of preferential dissolution figures as notches and etch pits (Figure III.7a, b, c) (Awad et al., 2000; Hövelmann et al., 2011; Velbel and Ranck, 2008). Conjointly, precipitation of the first nucleates of brucite and chrysotile occurs at the olivine surface. FESEM observations have revealed the preservation of olivine shape after complete serpentinization (Figure III.8).

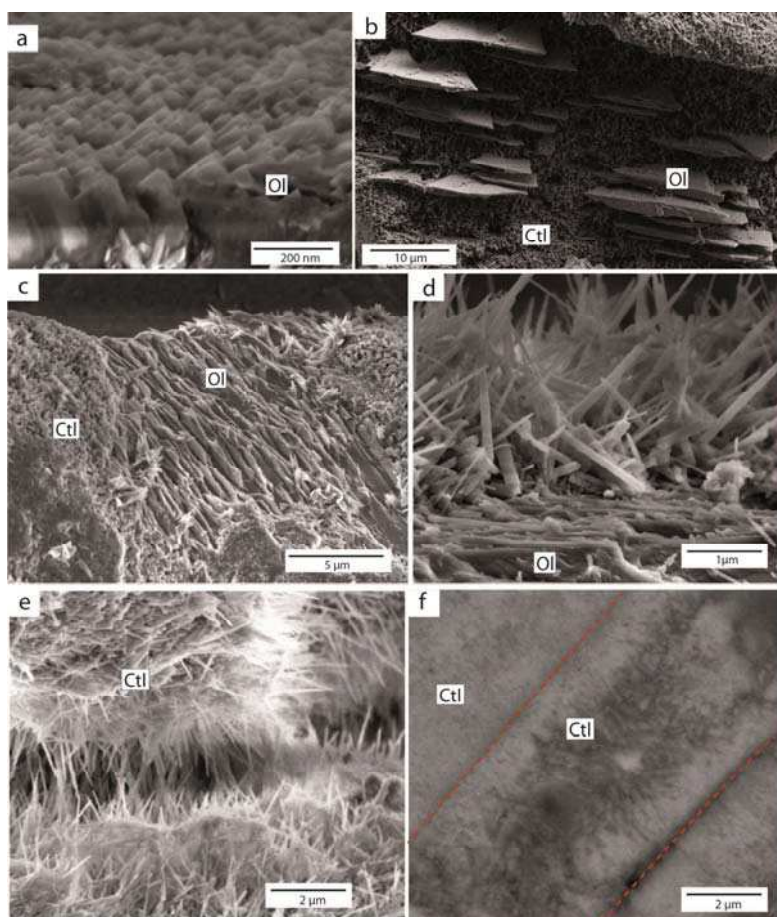


Figure III.7: Scanning electron microscope imaging of the experimental products for starting grain size <30 μm (a), 30-56 μm (c-f) and 56-150 μm (b). a) etch pits at olivine grain surface after 3 days (run no.5), b) dissolution notches after 32 days of reaction (run no. 20), c) dissolution notches after 24 days of reaction (run no. 14), d) chrysotile micro-tubes at olivine grain surface after 3 days of reaction (run no.12), e) contact between two olivine grains and f) microfracturing in section after 10 days of reaction (run no.13). Red dotted lines represent initial border of the supposed crack. Ctl: chrysotile, Ol: olivine.

This suggests that olivine alteration invokes coupled dissolution-precipitation processes (Putnis, 2009). Despite ultrasonic treatment and dispersion on ethanol (up to 1h30), which can easily break up the new brucite/chrysotile mineral assemblage, the shape and size of olivine grains are always preserved regardless the completion of

the reaction. The few scattered chrysotile grains observed are the result of tearing from olivine grain surfaces and are not the result of precipitation from saturated solution away from olivine grain. Based on these results, we assume a higher supersaturation of solution with respect to chrysotile tubes at the olivine-solution interfaces. Supersaturation at olivine-alkaline solution interfaces allows rapid heterogeneous serpentine nucleation as small nodules of chrysotile and brucite (Figure III.3a). This nucleation phase is followed by a phase of epitaxial growth of chrysotile and brucite forming a porous medium (Figure III.7d, e, f). Chrysotile grows as elongated tubes with various morphology (conical, cylinder in cylinder) with a size depending on starting olivine grain size. Largest starting grain size induces smallest reacting surface and thus slower kinetic of alteration and formation of largest chrysotiles particles. Olivine grain size influenced initial dissolution rate v_0 , passivation state and general kinetic of alteration.

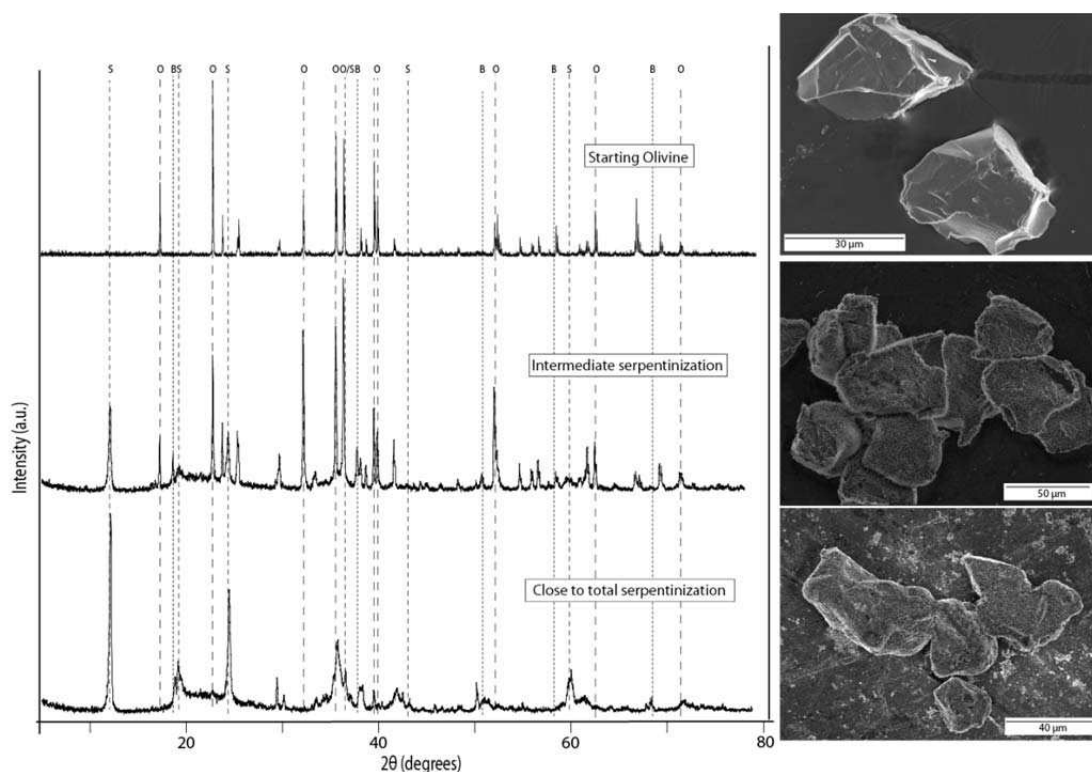


Figure III.8: XRD pattern and corresponding scanning electron microphotography from pure starting San Carlos olivine to close to 100% of replacement by serpentine and brucite. Note the preservation of the olivine grains dimension and shape. S: serpentine, B: brucite, O: olivine.

Serpentinization reaction is then favored by the formation of notches connected to a micro-fracturing network inside olivine (e.g. 32 days of reaction for $>30 \mu\text{m}$ grains; Figure III.7b, c). This micro-fracturing network might start following

ordered families of fine-scale fractures from olivine grains (Normand et al., 2002). In the oceanic crust, the microfracturing may be attributed to the stress generated by the volume increase during olivine serpentinization (Putnis, 2009). In our free fluid system, there is no evident expansion during olivine replacement. Volume increase due to olivine serpentinization (25 %) is likely accounted by material loss in solution, but it could also cause the microfracturing (Putnis and Austrheim, 2010; Putnis, 2009). With the formation of smaller sub-grains, microfracturing allows an easier fluid percolation and increase the total reaction-surface (Figure III.7e, f). This process permits a continuous and total replacement of olivine by chrysotile and brucite as summarized in Figure III.9. This is in agreement with natural observation and development of mesh type texture described in natural rocks (Evans, 2004; Moody, 1976; Putnis and Austrheim, 2010; Putnis, 2009; Wicks and Whittaker, 1977; Wicks et al., 1977). Fluid can percolate everywhere without formation of a passivation layer at grain surface. The formation of a protective layer would induce a non-continuous passivation process by blocking intra-particles diffusion (Montes-Hernandez et al., 2010b). Mass transfer will play a major role for the preservation of volume and shape of starting olivine grain.

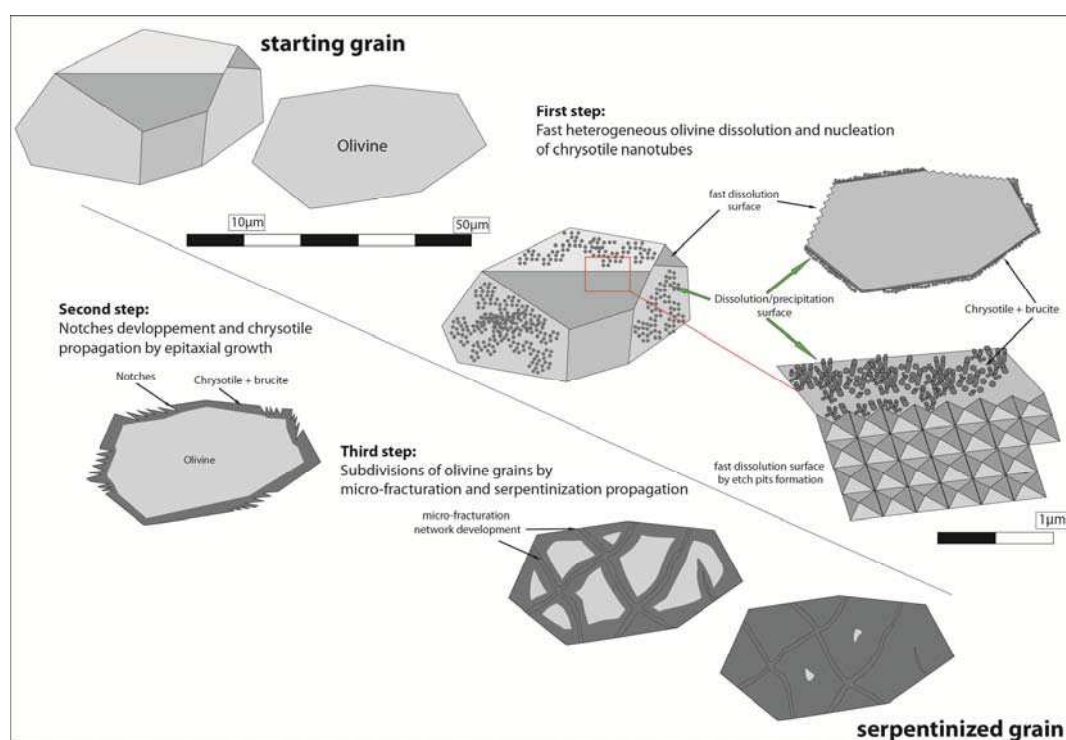


Figure III.9: Schematic synthesis presenting the different steps of olivine replacement by chrysotile and brucite

III.A.4. Conclusion

Olivine alteration was investigated under alkaline conditions for different starting grain sizes at 200 °C. In this study, we were able to follow complete olivine replacement by an assemblage of chrysotile and brucite.

Thermogravimetric analyses were used to investigate the dehydroxylation of hydrated phases and thus the serpentinization extent as a function of time. Based on this innovative approach, we were able to estimate punctually the serpentinization advancement and a kinetic pseudo-second-order model was used to describe experimental data. This could allow a prediction of reaction advancement for the largest starting grain size.

We also established two calibration curves between the -OH/Si-O bands measured in FTIR and the degree of serpentinization. This enables to have an estimation of the kinetic rates of serpentinization directly from the FTIR spectra analysis. This must be considered with caution because of the overlapping of -OH bands between brucite and serpentine.

Under our experimental conditions, olivine is replaced by chrysotile and brucite by coupled dissolution-precipitation processes. Fast dissolution of olivine, preferential dissolution features formation and process of grain subdivisions by fracturing are involved to explain a complete mineral replacement of olivine. This implies the preservation of external shape of olivine grains as typically observed in natural systems.

III.B. Article: Simultaneous precipitation of magnesite and lizardite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity

Romain Lafay^a, German Montes-Hernandez^{a,*}, Emilie Janots^a, Rodica Chiriac^b,
Nathaniel Findling^a, François Toche^b

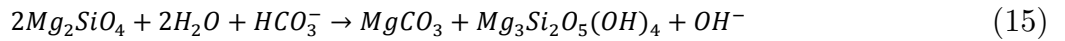
^a ISTERre, University of Grenoble I and CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9,
France

^b Université de Lyon, Université Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et
Interfaces UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex,
France

Article en révision pour publication à Chemical Geology

Abstract

The present study reports original experiments in order to investigate the simultaneous serpentinization and carbonation of olivine with direct relevance in Earth systems (e.g. functioning of hydrothermal fields) or in engineered systems (e.g. ex-situ and in-situ mineral sequestration of CO₂). For this case, specific experimental conditions were examined (200 °C, saturated vapor pressure \approx 16 bar, solution/solid weigh ratio = 15, olivine grain size $<$ 30 μ m and high-carbonate alkalinity \approx 1M NaHCO₃). Under these conditions, competitive precipitation of magnesite and serpentine (preferentially lizardite type) were clearly determined by using conventional analytic tools (XRD, FESEM, FTIR and TGA); for more of the simplicity, i.e. excluding the fate of the iron initially contained in olivine, the global alteration reaction for olivine under high-carbonate alkalinity can be expressed as follows:



This reaction mechanism implied a dissolution process, releasing Mg and Si ions into solution until supersaturation of solution with respect to magnesite and/or serpentine. The released iron contained in the olivine has not implied any precipitation of iron oxides or (oxy)-hydroxides; in fact, the released iron was partially oxidized (about 50%) via a simple reduction of water ($2Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2 + 2OH^-$). In this way, the released iron was incorporated in serpentine (Fe(II) and Fe(III)) and in magnesite (Fe(II)). This latter clearly determined by FESEM/EDS chemical analysis on the single magnesite crystals. The nucleation and epitaxial growth processes at the olivine-fluid interfaces cannot be excluded in our investigated system.

The experimental kinetic data fitted by using a kinetic pseudo-second-order model have revealed a retarding process of serpentine formation with respect to magnesite (about three times slower); in fact, the magnesite seems to reach an apparent stabilization after about 20 days of reaction while the serpentine follows a progressive slower evolution. We assumed that the magnesite has reached a fast apparent equilibrium with solution because the available carbonate species are not

renewed from fluid phase as typically constrained in aqueous carbonation experiments where a given CO₂ pressure is imposed in the system.

On the other hand, the reactivity of serpentinized olivine (chrysotile+brucite assemblage) and high-purity chrysotile at the same above investigated conditions; and the olivine serpentinization in initial acid pH \approx 0.66 are also reported as complementary information in this study.

These novel experimental results concerning simultaneous serpentinization and aqueous carbonation of olivine could contribute to a better understanding of fluid-rock interactions in natural active hydrothermal Earth fields such as the Lost City hydrothermal field, Samail Ophiolite in Oman, etc. where a coexistence of serpentinization and aqueous carbonation processes are currently expected and/or identified.

Keywords: *Olivine alteration; High-carbonate alkalinity; Magnesite; Lizardite; Crystal growth; Hydrothermal conditions.*

III.B.1. Introduction

The physicochemical reactions at the solid-fluid interfaces play a crucial role in the global cycle of major and trace elements in the Earth and other telluric planets. In this way, chemical weathering, metamorphic reactions, diagenetic reactions, hydrothermalism, volcanic activity, crystal-melt reactions are important non-limited physicochemical processes that shape the Earth's surface and sub-surface. However, many physicochemical and textural aspects of these so-called rock-fluid interactions are still poorly understood. For example, when mantle peridotite is tectonically exposed with surface (sub-) fluids (e.g. seafloor water), the olivine and pyroxene anhydrous minerals contained in peridotite are far-from-equilibrium with respect to fluid composition. In this way, numerous physicochemical reactions at peridotite-fluid interfaces can take place such as hydration (-OH incorporation or serpentinization) and carbonation processes whether required temperature and fluid composition are enough to activate these reactions; both most important processes directly related to natural H₂ and abiotic methane production via redox reactions and the formation of other non-limited secondary minerals such as that has been observed in various natural hydrothermal sites (e.g. Logatchev, Rainbow, The Lost City...) (e.g. Allen and Seyfried, 2003; Charlou et al., 2002; Ludwig et al., 2006; McCollom and Bach, 2009; Rudge et al., 2010; Seyfried Jr et al., 2011; Seyfried Jr. et al., 2007). Such reducing systems may represent analogues to early Earth environments and may provide insights into requirements for the emergence of the life, probably initiated at the sea floor (e.g. Charlou et al., 2002; Früh-Green et al., 2003; Macleod et al., 1994). The field monitoring and ex-situ characterization have revealed complex fluid chemistry and generally low pH (from 2.8 to 4.3) and high temperature (from 275 to 365°C) in the expelled fluids from various studied hydrothermal fields at the Mid-Atlantic Ridge (Charlou et al., 2002). Conversely, the expelled fluids at the Lost City field and other less investigated sites are highly alkaline (pH>9) and lesser temperature has been monitored (from 55 to 90 °C) (Früh-Green et al., 2003; Ludwig et al., 2006). These surprising measurements and the recent discovery of spectacular carbonate towers at the Lost City hydrothermal field have stimulated interest in the role of serpentinization and carbonation processes on the production of hydrogen- and methane-rich fluids and on the biological communities that may be supported in

these environments (Früh-Green et al., 2003; Schrenk et al., 2013). Moreover, at the present time, the ex-situ and in-situ carbonation of mafic and ultramafic rocks (e.g. peridotite and basalts), extensively available in the oceanic crust and ophiolites, have been proposed as a promising solution to mitigate the global warming of Earth atmosphere related to excessive anthropogenic and natural CO₂ emissions; because Mg- Ca- or Fe-carbonates resulting from mineral carbonation of CO₂ can remain stables at the geological time scales as frequently observed in the Earth surface and/or sub-surface (e.g. Bachu, 2000; Gerdemann et al., 2007; Kelemen and Matter, 2008; Kelemen et al., 2011; Lackner et al., 1995; Matter and Kelemen, 2009; Montes-Hernandez et al., 2009; Oelkers et al., 2008; Parry, 2007; Seifritz, 1990; Xu et al., 2004). In this general context, numerous experimental studies concerning the serpentinization or carbonation of peridotite (or single olivine) have been recently performed using batch, semi-continuous or flow-through reactors in order to better understand the reaction mechanisms and kinetics, reaction and cracking propagation from the grain boundaries, nature and role of secondary phase formation, potential of hydrogen production, potential for mineral sequestration of CO₂ and role of P, T, pH, solid/fluid ratio and fluid chemistry (e.g. Andreani et al., 2009; Béarat et al., 2006; Bonfils et al., 2012; Daval et al., 2011; Garcia et al., 2010; Giammar et al., 2005; Hövelmann et al., 2011; James et al., 2003; King et al., 2010; Lafay et al., 2012; Malvoisin et al., 2012a; Marcaillou et al., 2011; Seyfried Jr. et al., 2007; Wunder and Schreyer, 1997). However, the competitive and/or coexistence between serpentinization and carbonation at peridotite-fluid interfaces have been rarely investigated at the laboratory scale, remarking that serpentinization and carbonation of peridotite, leading to precipitation of serpentine (e.g. lizardite, chrysotile...) and magnesite (or hydrated Mg carbonates), could occur simultaneously in natural hydrothermal systems whether the interacting solution is supersaturated with respect to both minerals. For this simple reason, the main goal of this present study was focussed to determine the simultaneous precipitation of serpentine and magnesite from hydrothermal alteration of olivine under high-carbonate alkalinity. For this particular case, specific experimental conditions were used (200 °C, saturation vapour pressure (\approx 16 bar), solution/solid weigh ratio (=15), olivine grain size (<30 μ m) and high-carbonate alkalinity solution (1M NaHCO₃)). These experimental conditions were selected with help of previous-experimental studies, investigating independently

the serpentinization or the carbonation of olivine (e.g. Béarat et al., 2006; Bonfils et al., 2012; Daval et al., 2011; Garcia et al., 2010; Giammar et al., 2005; Hövelmann et al., 2011; King et al., 2010; Lafay et al., 2012; Malvoisin et al., 2012a; Marcaillou et al., 2011; Seyfried Jr. et al., 2007). High-purity synthetic chrysotile and serpentinized olivine (chrysotile + brucite mineral assemblage) obtained in our laboratory were also used as starting solids in complementary-similar experiments in order to determine their reactivity under high-alkalinity. As expected, the chrysotile was slightly altered and brucite quickly transformed to magnesite at the investigated conditions. We note that this original study could have significant relevance in active-natural (e.g. the Lost City field and Samail Ophiolite in Oman) or artificial hydrothermal systems (e.g. CO₂ storage in ultramafic rock formations). Various analytical tools such as X-ray diffraction (XRD), Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FESEM), Thermogravimetric analyses (TGA/SDTA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were used to characterize the solid products. TGA analyses and the respective 1st derivative curves were particularly used to determine with high accuracy the temporal variation of magnesite and serpentine during olivine alteration.

III.B.2. Materials and Methods

III.B.2.a. *Solid reactants*

Olivine grains: Millimetric grains of olivine San Carlos (Fo91) were crushed using a Fritsch Pulverisette 7 micro-crusher. One class of grain/particle size (particle size < 30 μm) was isolated by sieving. The samples were washed three times using high-pure water in order to remove the ultrafine particles that possibly stuck at grain surfaces during crushing step. Optical and electron microscopy was performed to control the initial state/appearance of olivine surfaces. On the other hand, BET measurements using N₂ has revealed high specific surface area (2.3 m² g⁻¹). This probably due to a significant presence of very fine particles (< 1 μm ; not controlled), not spherical morphology of grains and significant surface-defaults and/or roughness.

High-purity synthetic chrysotile: 250 ml of 1M NaOH solution, 1.302 g of silica gel (H₂SiO₃) and 5.082 g of magnesium chloride hexahydrate (MgCl₂.6H₂O) were placed in a Parr copper alloy reactor (autoclave with internal volume of 0.5 L). This

aqueous reactive system was immediately stirred using constant mechanical agitation (300 rpm) during the reaction. The aqueous system was then heated at 300 °C for 30 hours by using a heating jacket adapted to the reactor. Based on several previous experiments, these experimental conditions were optimal to synthesize high-purity chrysotile with high specific surface area ($\text{SBET} = 185\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), more specifically a mesoporous material (pore size 2 to 50 nm, Lafay et al., 2013b).

Serpentinized olivine (chrysotile-brucite assemblage): micrometric grains of olivine ($<30\text{ }\mu\text{m}$) were altered in concentrated NaOH solution (1 M) at 200 °C in static batch mini-reactors for 30 days. 30 days of olivine-fluid interactions were enough to obtain almost complete mineral replacement of olivine. This implied a spatial and temporal coupling of dissolution and precipitation reactions at the interface between olivine and chrysotile-brucite minerals. Coupled dissolution–precipitation led to the alteration of starting olivine grains (so-called primary or parent mineral) to a porous mineral assemblage of chrysotile and brucite with preservation of the initial olivine grain shape. For more specific details on the olivine replacement by chrysotile and brucite, including kinetics and reaction steps, refer to Lafay et al., (2012).

III.B.2.b. Preparation of reacting solutions

High-alkaline NaHCO_3 solution (S1): This alkaline solution was recovered from magnesite synthesis that has used $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (1 mol), NaOH (2 mol), high-purity H_2O (1 L) and CO_2 (50 bar equivalent to 2 mol in the reactor) as reactants. More details on this synthesis method and recovery of alkaline solution by centrifugation can be found in (Montes-Hernandez et al., 2012). In summary the recovered solution has a pH of 8.9 (measured at $\approx 20\text{ }^\circ\text{C}$), a high concentration of total carbon ($=1\text{M}$) measured by TOC-VCSN analyzer and low concentration of Mg ($\approx 250\text{ mg L}^{-1}$) measured by ICP-OES. Assuming that all dissolved carbon comes from injected CO_2 , the Phreeqc equilibrium modeling (Parkhurst and Appelo, 1999) confirms that the recovered solution is enriched particularly with NaHCO_3 ($\approx 1\text{ M}$).

High-alkaline NaHCO_3 solution (S2): This solution was obtained by direct capture of CO_2 via ionic dissociation in a concentrated NaOH solution (2 M). Herein, 50 bar of CO_2 (≈ 2 mol) were injected into the reaction titanium cell (2 L of volume) at ambient temperature (≈ 20 °C). The CO_2 consumption (or pressure drop of CO_2) and temperature (exothermic reaction) were in-situ monitored until a macroscopic equilibrium that was reached after about 24 hours. Then, the residual CO_2 gas was removed from reactor and the solution was recovered by simple decanting of supernatant solution. Based on Solvay typical reactions, the following global reactions are expected:



The X-ray diffraction on the recovered solid and the measurements in the solution (pH=8.7 and TC=0.95 M) have confirmed this above reactions.

III.B.2.c. Serpentinization-Carbonation experiments

1.5 ml of high-alkaline solution (S1 or S2) and 100 mg of olivine (grain size < 30 μm) were placed in a Teflon cell reaction (cap-cell also in Teflon). Cell reaction and cap-cell were previously washed by an acidic treatment followed by washing with high-pure water. This cell reaction was immediately assembled into a steel autoclave without agitation, referred to as “static batch reactor” and the closed autoclave was placed in a multi-oven (ten independent-temperature compartments) and heated to 200 °C ($P_{\text{sat}} \approx 16$ bar). Various olivine-fluid reaction times from 3 h to 60 days were considered in order to determine the serpentinization and carbonation rates of olivine at the investigated hydrothermal conditions. Complementary experiments were carried out at the same experimental conditions, using serpentinized olivine (chrysotile+brucite assemblage) or high-purity synthetic chrysotile and S1 solution as solid and fluid reactants, respectively. All experiments and some results are summarized in Table III.3.

At the end of the experiment, the autoclave was quenched in cold water and then disassembled. The quenching step avoids a significant perturbation of solid reaction products. Conversely, the chemistry of recovered solutions (pH, ion

composition and probably ion speciation) can be significantly modified by cooling and/or depressuring processes as clearly demonstrated by modelling for calcite precipitation under hydrothermal conditions (Fritz et al., 2013). For this reason, the olivine alteration was directly deduced from solid mineral characterization in this present study. Moreover, for batch experiments, the ion composition and/or concentration are not directly related to alteration extent for a given mineral(s). In summary, only the pH into the collected solutions was measured at room temperature (≈ 20 °C) “not representative of in-situ pH during olivine alteration”, these results are also summarized in Table 1. The solid product was systematically washed in 2 5ml of high-purity water and separated by centrifugation. Finally, the solid product was directly dried in the centrifugation flask at 90 °C for 24 hours. The dry solid product was recovered for further solid characterizations described below.

III.B.2.d. Serpentinization in initial acid pH

Similar to above alteration procedure was performed to investigate the effect of initial acid pH on the serpentinization process. For this case, the olivine grains (< 30 μm) were exposed in HCl solutions (initial pH=0.63) at different duration times (10, 66, 90 and 180 days). These batch experiments are also summarized in Table III.3.

III.B.2.e. Characterization of solid products

FESEM observations: Serpentinized-Carbonated materials were dispersed by ultrasonic treatment in absolute ethanol for five to ten minutes. One or two droplets of the suspension were then deposited directly on an aluminum support for SEM observations, and coated with platinum. The morphology of various selected powders was observed using a Zeiss Ultra 55 field emission gun scanning electron microscope (FESEM) with a maximum spatial resolution of approximately 1nm at 15kV.

XRD measurements: X-Ray Powder Diffraction (XRD) analyses were performed using a Siemens D5000 diffractometer in Bragg-Brentano geometry; equipped with a theta-theta goniometer with a rotating sample holder. The XRD patterns were collected using Cu $k\alpha_1$ ($\lambda_{k\alpha_1}=1.5406$ Å) and $k\alpha_2$ ($\lambda_{k\alpha_2}=1.5444$ Å)

Partie I Résultats sur la serpentinisation en condition alcaline

radiation in the range $2\theta = 10-70^\circ$ with a step size of 0.04° and a counting time of 6 seconds per step.

Table III.3 : Summary of experimental conditions and thermogravimetric analyses (TGA)

Run #	Starting material	Time (days)	Solution	pH		Product amount (%) from TGA			
				initial	final	Serpentine	Magnesite	Brucite	Residual olivine
1	Ol	3	S1	8.9	9.17	4.0	12.8	-	83.2
2	Ol	10	S1	8.9	9.38	21.6	14.9	-	63.5
3	Ol	20	S1	8.9	9.63	18.5	25.5	-	56.0
4	Ol	33	S1	8.9	9.55	27.0	23.7	-	49.3
5	Ol	60	S1	8.9	9.58	40.6	26.6	-	32.8
6	Ctl	3	S1	8.9	9.05	95.4	4.6	-	-
7	Ctl	11	S1	8.9	9.18	95.4	4.6	-	-
8	Ctl	22	S1	8.9	9.25	95.8	4.2	-	-
9	Ctl	32	S1	8.9	9.19	95.7	4.3	-	-
10	Ctl	78	S1	8.9	8.83	96.8	3.2	-	-
11	Ctl+bru	3	S1	8.9	9.57	82.9	17.1	-	-
12	Ctl+bru	10	S1	8.9	9.57	82.6	17.4	-	-
13	Ctl+bru	20	S1	8.9	9.59	83.6	16.4	-	-
14	Ctl+bru	33	S1	8.9	9.58	81.3	18.7	-	-
15	Ctl+bru	60	S1	8.9	9.66	79.0	21.0	-	-
16	Ol	3	S2	8.7	9	2.8	10.1	-	87.0
17	Ol	10	S2	8.7	9.4	19.6	16.6	-	63.8
18	Ol	20	S2	8.7	9.45	26.7	22.8	-	50.5
19	Ol	23	S2	8.7	9.49	24.8	20.9	-	54.4
20	Ol	60	S2	8.7	9.57	46.7	23.0	-	30.3
21	Ol	10	S3	0.63	4.77	3.8	-	<1	96.2
22	Ol	66	S3	0.63	6.37	14.5	-	<1	85.5
23	Ol	90	S3	0.63	7.29	33.1	-	5	62.9
24	Ol	183	S3	0.63	7.95	71.4	-	7.9	20.7

All experiments were carried out at 200 °C and saturated vapor pressure. Fluid/solid weight ratio is always ≈ 15 . S1 and S2 are high-carbonate alkalinity solutions ($\approx 1\text{M NaHCO}_3$). S3 is an acid solution ($\text{pH} \approx 0.63$) prepared by dilution of concentrated HCl solution (10 %v/v). pH is ex-situ measured at room temperature $\approx 20^\circ\text{C}$. Ol: olivine; Ctl: chrysotile; bru: brucite.

Thermogravimetric analyses: TGA for all Serpentinized-carbonated samples were performed with a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e instrument under the following conditions: sample mass of about 10 mg, 150 μl alumina crucible with a

pinhole, heating rate of 5 °C min⁻¹, and inert N₂ atmosphere of 50 ml min⁻¹. Sample mass loss and associated thermal effects were obtained by TGA/SDTA. In order to identify the different mass loss steps, the TGA first derivative (rate of mass loss) was used. The TGA apparatus was calibrated in terms of mass and temperature. Calcium oxalate was used for the sample mass calibration. The melting points of three compounds (indium, aluminum and copper) obtained from the DTA signals were used for the sample temperature calibration.

FTIR measurements: Infrared measurements (in transmission mode) were performed using an IR microscope Bruker Hyperion 3000. The IR beam was focused through a 15x lens and the typical size of infrared spot is 50x50 mm². The light source is a Globar (TM) and the beam splitter is in KBr. The spectra were measured from 700 to 4000 cm⁻¹ (4 cm⁻¹ resolution) with a MCT monodetector cooled by liquid nitrogen. Samples must be thin (less than 100 µm) and flat to avoid absorption band saturation or scattering effects. Sample preparation has involved a careful crushing of samples in mortar and manual compaction of fine crushed particles between two KBr windows. In general, five spectra per sample were collected in different zones and/or aggregates in order to verify their homogeneity/discrepancy.

III.B.3. Results

III.B.3.a. Mineral composition of products

The conventional analytic techniques (XRD, TGA, FTIR and FESEM) have revealed that the hydrothermal alteration of olivine using high-carbonate alkalinity solutions, i.e. enriched with CO₂ (S1 and S2 solutions), concerns the competitive formation of magnesite and serpentine, in other words, competitive carbonation and serpentinization processes during olivine alteration was clearly observed. Specifically, magnesite was observed from 3 days of reaction until the end of experiment (60 days). Conversely, the formation of serpentine (preferentially lizardite type) was retarded with respect to magnesite because it was clearly identified by x-ray diffraction after 10 days of reaction. Chrysotile tubes were also observed, preferentially after 30 days reaction. All these qualitative results are summarized in the Figure III.10, displaying some XRD patterns and some FESEM images for

collected products as the function of reaction time. We note that the experimental duration of 60 days were not enough to transform completely the available olivine into magnesite and serpentine as qualitatively determined by X-ray diffraction (see XRD pattern after 60 days in Figure III.10) and by infrared spectroscopy (Figure III.11). This latter analytic tool has confirmed a preferential formation of lizardite polymorph as attested by their two typical stretching infrared modes at 966 and 1085 cm^{-1} for Si-O group (see Figure III.11b). These infrared features are clearly different to infrared features of chrysotile polymorph (Figure III.11c).

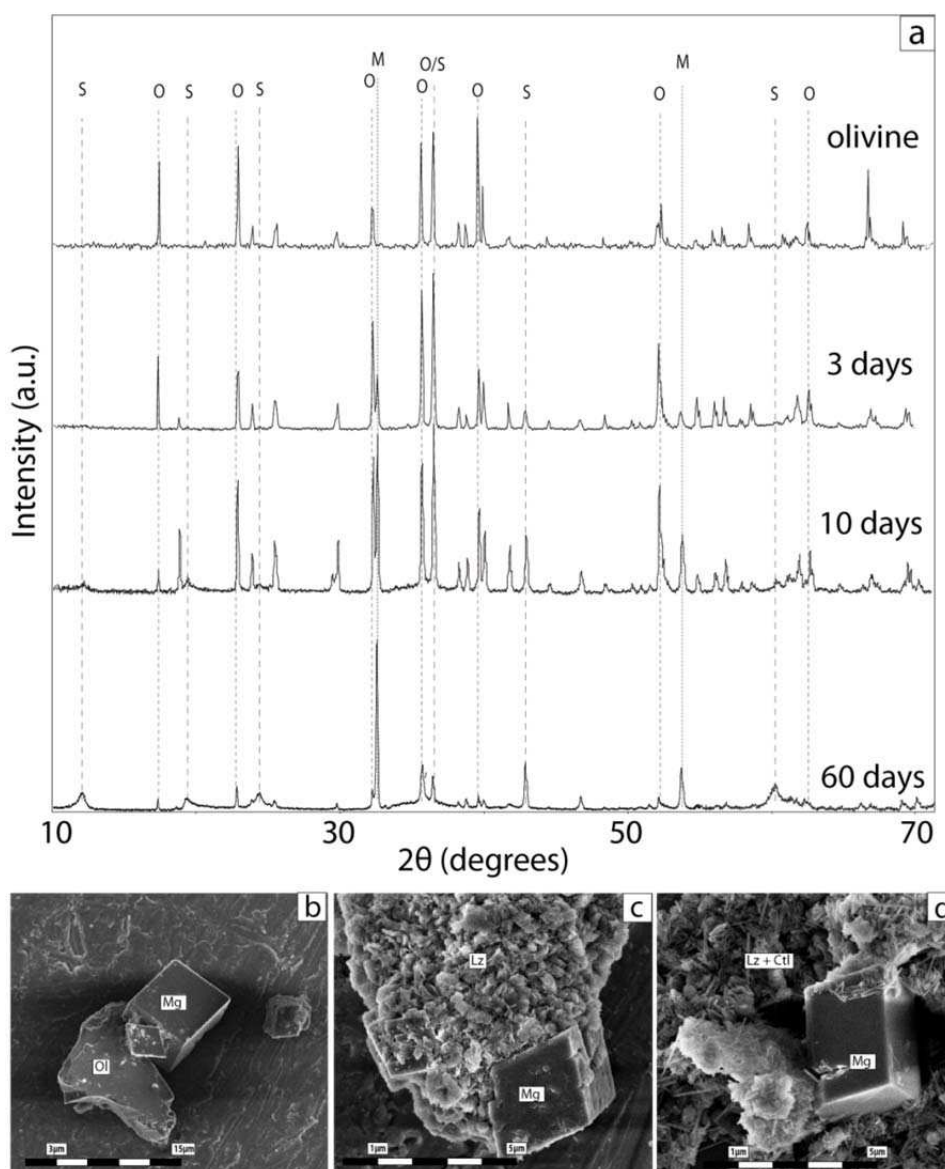


Figure III.10: (a) Experimental x-ray diffraction patterns for starting olivine and for products at different reaction time. (b), (c) and (d) FESEM images showing the coexistence of magnesite (Mg) and serpentine (lizardite: Lz and chrysotile: Ctl) during olivine (Ol) alteration after 3 days (b), 10 days (c) and 60 days (d).

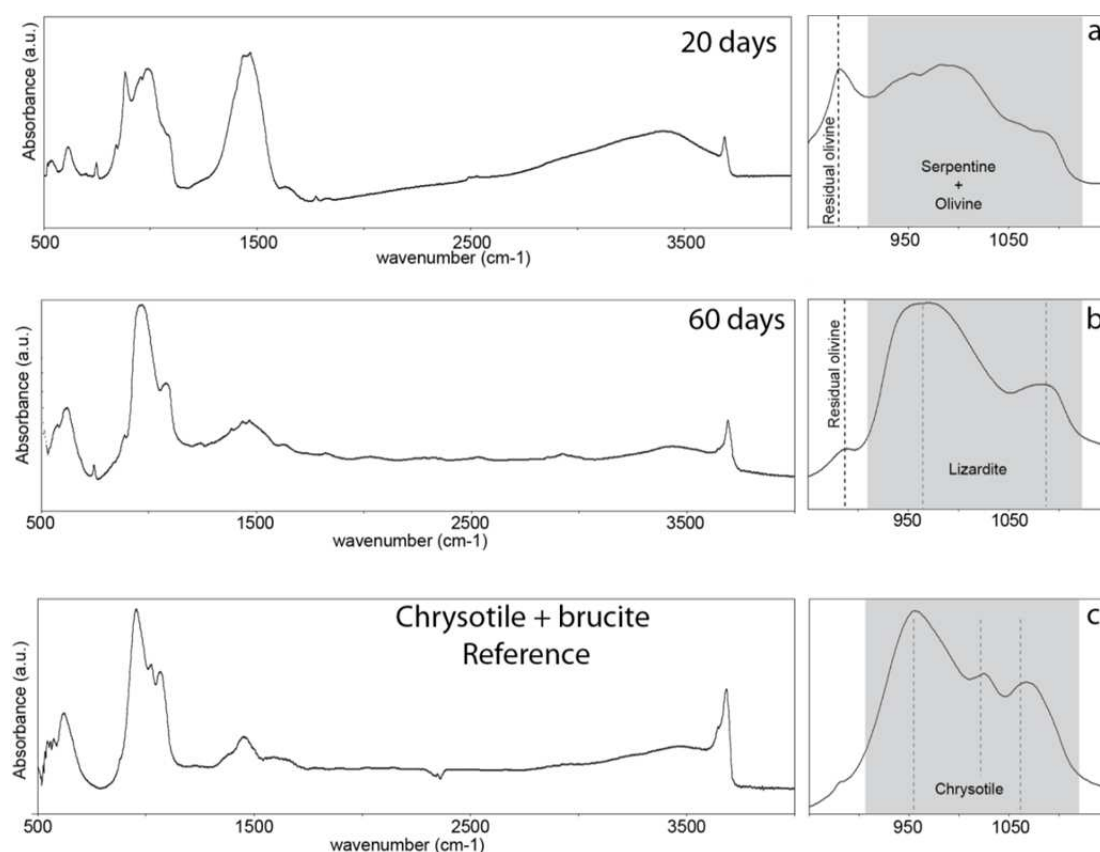


Figure III.11 : Infrared measurements (in transmission option) showing a preferential lizardite formation under high-carbonate alkalinity (panel b) as attested by their two typical stretching infrared modes at 966 and 1085 cm⁻¹ for Si-O group. These infrared features are clearly different to infrared features of chrysotile polymorph (panel c).

In an effort to quantify “with high-accuracy” the co-formed amount of magnesite and serpentine as a function of time, the thermogravimetric analysis (TGA) were performed at a specific heating rate of 10 °C.min⁻¹ under 100% N₂ atmosphere (see materials and methods section for more specific details). Herein, the first derivative curve (DTG) was successfully used to delimit the magnesite and serpentine contents for each reaction-time sample as illustrated in Figure III.12. All calculated relative-values for magnesite and serpentine are summarized in Table III.3 and they were also used to determine the competitive serpentinization and carbonation rates reported in the next sub-section.

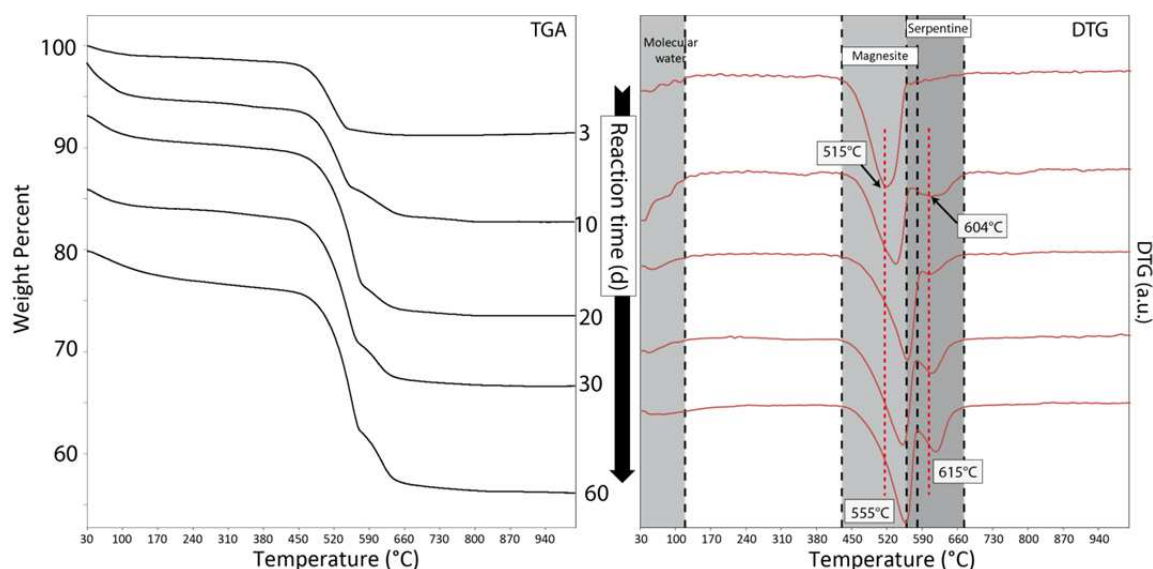


Figure III.12 : Thermogravimetric measurements on the samples collected at different reaction time and its respective 1st derivative curve that enables a temporal quantification of coexisting magnesite and serpentine in the samples (see also Table III.3).

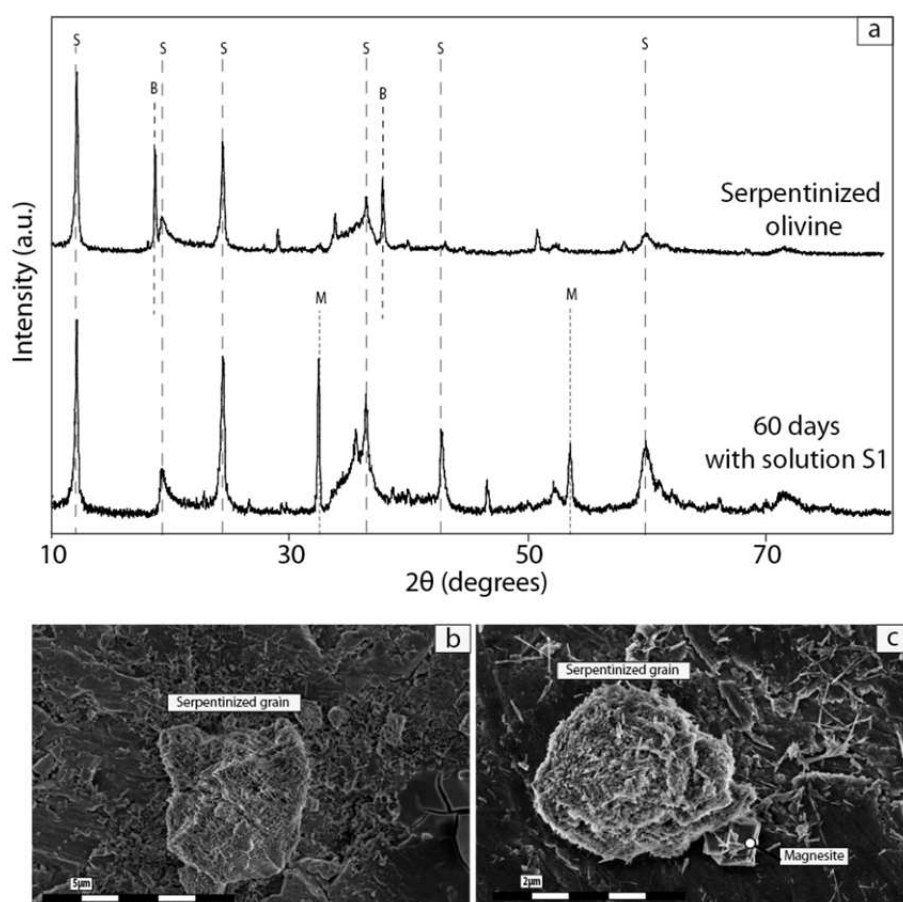


Figure III.13: Reactivity of serpentinized olivine (chrysotile+brucite assemblage) in high-carbonate alkalinity at 200 °C. XRD patterns show only brucite-to-magnesite transformation (a) in agreement with FESEM observations (see for ex. image (c)).

Complementary experiments using a serpentinized olivine as starting material, i.e. a chrysotile-brucite assemblage (Lafay et al., 2012), have revealed a fast

carbonation of existing brucite, leading to magnesite formation (see Figure III.13). Conversely, insignificant physicochemical effect was measured/observed for interacting chrysotile. This was experimentally confirmed by using high-purity chrysotile as starting material in other specific experiments at the same hydrothermal conditions as qualitatively measured by infrared spectroscopy (Figure III.14). This solid characterization suggests that chrysotile remains close to equilibrium with respect to interacting solution at the investigated conditions.

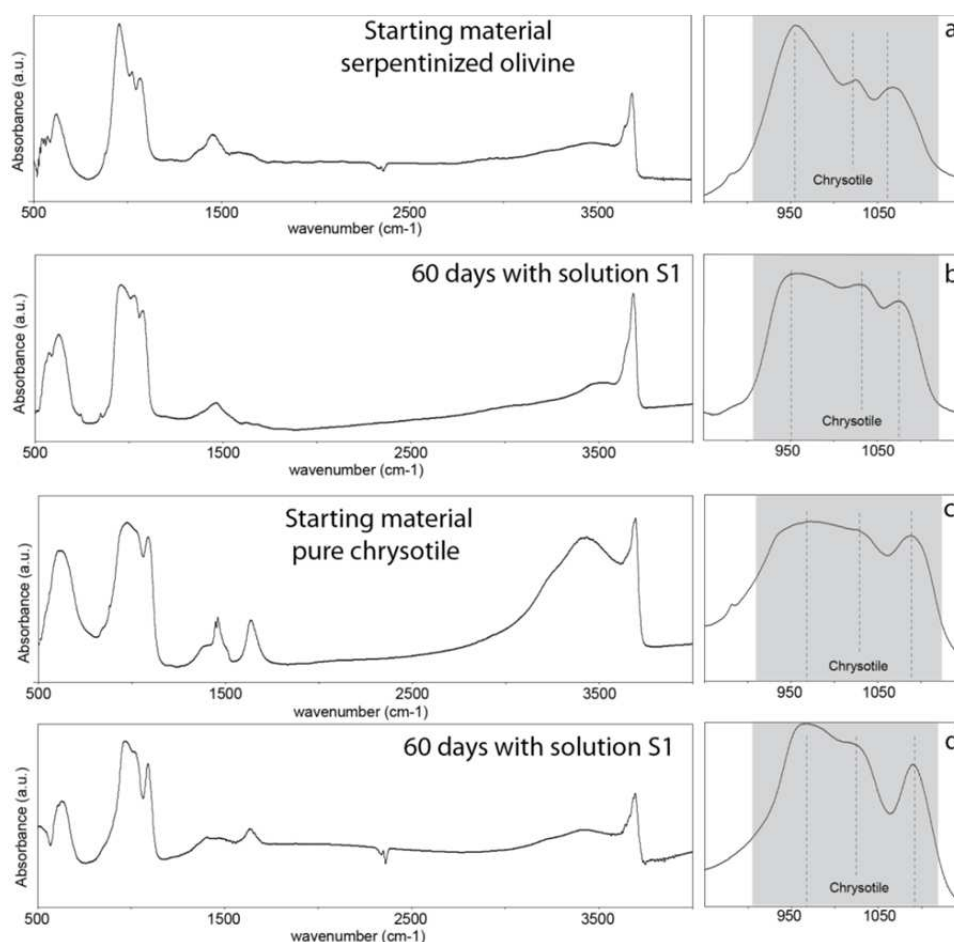


Figure III.14: Infrared measurements confirming slight or insignificant reactivity of chrysotile in high-carbonate alkalinity at 200 °C. Two cases, chrysotile contained in the serpentinized olivine (panels (a) and (b)) and high-purity synthetic chrysotile (panels (c) and (d)).

III.B.3.b. Reaction steps

In a previous recent study, we reported that the serpentinization of San Carlos olivine under high-hydroxyl alkalinity “or high-basic conditions” (pH=13.5 ex-situ measured at 20 °C) takes place via mineral replacement of olivine by chrysotile and brucite assemblage, i.e. a spatial and temporal coupling of dissolution and

precipitation reactions at the interface between olivine and chrysotile–brucite minerals, leading to preservation of external shape of olivine grains was observed (Figure III.15a, b and c). For more specific details refer to Lafay et al. (2012). Conversely, in the present study using the same pressure-temperature conditions, but, using now CO₂-rich alkaline solutions (S1 and S2) “or high-carbonate alkalinity”, the above mineral replacement reactions has not taken place. In other terms, the original external shape of olivine grains was not preserved as observed by FESEM observations (Figure III.15d, e and f).

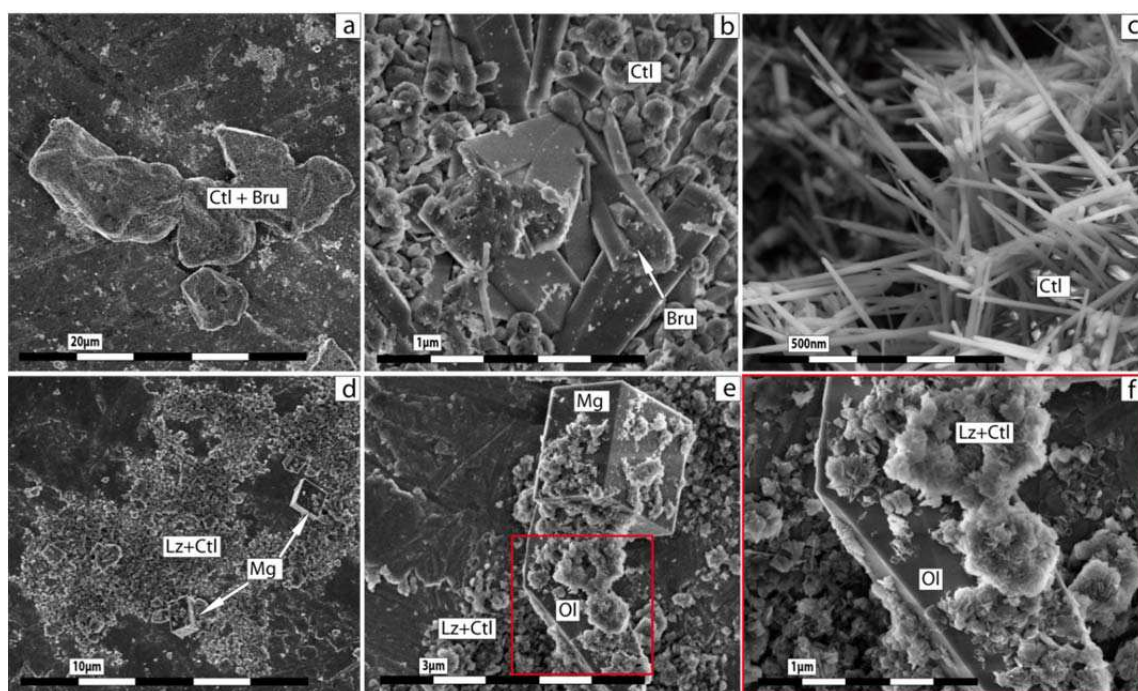
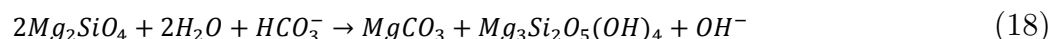


Figure III.15 : FESEM images: (a), (b) and (c) show mineral replacement of olivine by chrysotile and brucite under high-hydroxyle alkalinity, implying the preservation of original external shape of olivine grains (see also Lafay et al. 2012). (d), (e) and (f) Coexistence of magnesite and serpentine precipitation during olivine alteration under high-carbonate alkalinity without preservation of original external shape of olivine grains.

These observations suggest that the super-saturation for precipitating minerals (magnesite, lizardite and chrysotile) is also reached into the bulk interacting solution, leading to the precipitation of single magnesite crystals and fine particles of serpentine from solution.

However, the nucleation and epitaxial growth processes at the olivine-fluid interfaces cannot be excluded in our investigated system. As mentioned above, competitive precipitation of magnesite and serpentine were clearly determined on solid products; for more simplicity, i.e. excluding the fate of the iron initially

contained in olivine, the global alteration reaction for olivine under high-carbonate alkalinity can be expressed as follows:



This reaction mechanism implied a dissolution process, releasing Mg and Si ions into solution until supersaturation of solution with respect to magnesite and/or serpentine. Their kinetic behavior depends directly on the fluid chemistry such as gradual consumption of dissolved carbonate species and in-situ OH^- regeneration in this close system. This change of fluid chemistry can probably promote the chrysotile formation at the end of experiment as observed on FESEM images (Figure III.10d).

On the other hand, the released iron contained in the olivine has not implied any precipitation of iron oxides or (oxy)hydroxides; in fact, the released iron was partially oxidized (about 50%) via a simple reduction of water ($2Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2 + 2OH^-$). In this way, the released iron was incorporated in serpentine (as Fe(II) and Fe(III)) and in magnesite (as Fe(II) only). This latter clearly determined by FESEM/EDS chemical analysis on the single magnesite crystals (Figure III.16).

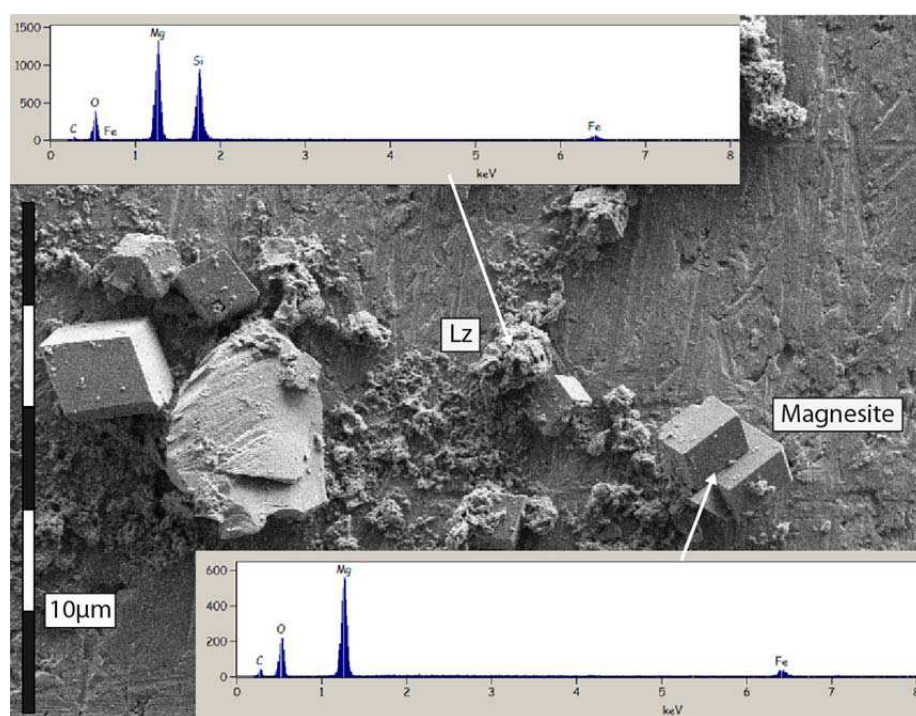


Figure III.16 : FESEM/EDS chemical analyses have revealed complex fate of released iron initially contained in San Carlos olivine. Iron content in magnesite suggests partial iron oxidation via water reduction.

III.B.3.c. Kinetics

The kinetic pseudo-first-order and pseudo-second-order models have been widely used to describe several physicochemical reactions at solid-fluid interfaces such as uptake processes of ions and molecules, photocatalytic oxidation of organic molecules, sorption of vapour water in/on clays, osmotic swelling process of clays, aqueous carbonation of alkaline minerals and crystal growth processes (e.g. Ho and McKay, 1999; Ho, 2006; Montes-H and Geraud, 2004; Montes-H, 2005; Montes-Hernandez et al., 2009, 2010a).

In the present study, the kinetic pseudo-second-order model was specifically used to describe the kinetic behaviour of olivine alteration under hydrothermal conditions (reaction 1) by using the variation of formed mineral(s) content or the alteration extent ξ_{extent} [%] with time t [day]. As mentioned above, temporal variation of magnesite and serpentine concerning the reaction (18) was directly determined by using thermogravimetric measurements (see Figure III.12 and Table III.3). These kinetic data were successfully fitted using a kinetic pseudo-second-order model. This simple model predicts a fast mass transfer followed by a slow equilibration of mass transfer in closed systems. The differential form for this kinetic model can be written as follows:

$$\frac{d\xi_{\text{extent}}}{dt} = k_{\text{alteration}}(\xi_{\text{extent,max}} - \xi_{\text{extent}})^2 \quad (19)$$

where $k_{\text{alteration}}$ is the rate constant of olivine alteration [1/%.day], $\xi_{\text{extent,max}}$ is the maximum value of formed mineral(s) content or alteration extent at apparent equilibrium [%] and ξ_{extent} is the formed mineral(s) content or alteration extent [%] at any time t [day].

The integrated form of Equation (19) for the boundary conditions $t = 0$ to $t = t$ and $\xi_{\text{extent}} = 0$ to $\xi_{\text{extent}} = \xi_{\text{extent}}$, is represented by a hyperbolic relationship:

$$\xi_{\text{extent}} = \frac{\xi_{\text{extent,max}}*t}{\left(\frac{1}{k_{\text{alteration}}*\xi_{\text{extent,max}}}\right)+t} \quad (20)$$

Remark that the rate constant alteration [1/%.day] has no physical interpretation. For this reason a new parameter can be defined “ $(1/k_{\text{alteration}}*\xi_{\text{extent,max}}) = t_{1/2}$ ”, which represents the duration after which half of

the maximum of alteration extent was obtained. The Equation 20 can be then expressed as follows:

$$\xi_{extent} = \frac{\xi_{extent,max} t}{t_{1/2} + t} \quad (21)$$

In the current study, $t_{1/2}$ is called “half-extent time” and can be used to calculate the initial-rate of olivine alteration, v_0 [1/day] by using the following expression:

$$v_0 = \frac{\xi_{extent,max}}{100 \cdot t_{1/2}} \quad (22)$$

Graphically, the initial rate of olivine alteration v_0 is defined as the slope of the tangent line when the time t tends towards zero on the r vs. t curve (see for ex. Montes-Hernandez et al., 2009).

A non-linear regression by the least-squares method was performed to determine these two kinetic parameters ($\xi_{extent,max}$ and $t_{1/2}$) from Eq. 21. All values, including correlation factors and initial alteration rates v_0 are summarized in Table III.4. We note that the alteration rates were normalized with respect to initial specific surface area for olivine fine-grains ($2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) determined by conventional BET measurements.

Table III.4 : Summary of kinetic parameters for simultaneous serpentinitization and aqueous carbonation of olivine, including global alteration of olivine under high carbonate and hydroxyl alkalinity.

Process	$\xi_{extent,max}$ (%)	$t_{1/2}$ days	v_0 1/s	R^2
$2Mg_2SiO_4 + 2H_2O + HCO_3^- \rightarrow MgCO_3 + Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + OH^-$				
Serpentine formation	65±13	33±13.4	2.3×10^{-7}	0.90
Magnesite formation	27±1.7	4.8±1.3	6.5×10^{-7}	0.85
Global alteration	81±5.2	14±2.5	$6.6 \times 10^{-7} = 1.8636 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$	0.96
$2Mg_2SiO_4 + 3H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + Mg_3Si_2O_5(OH)_4$				
Global alteration	105±5.5	2±0.46	$5.9 \times 10^{-6} = 1.6659 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$	0.96
Global alteration (initiated in acid pH)	83±7.0*	99±10*	$9.7 \times 10^{-8} = 2.7389 \times 10^{-10} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$	0.99*

$\xi_{extent,max}$ is the maximum value of mineral(s) content or alteration extent at apparent equilibrium and $t_{1/2}$ is the half-content time determined by using a kinetic pseudo-second-order model. v_0 is the initial reaction rate ($v_0 = \xi_{extent,max} / t_{1/2} \cdot 100$). *: values obtained from fitting of a sigmoidal equation ($\xi_{extent} = \xi_{extent,max} / (1 + \exp(-(t - t_{1/2})/b))$). **: effective reaction rate after the so-called incubation period (or induction time) in sigmoidal kinetic behaviors. The global alteration rates were normalized with respect to initial specific surface area for olivine fine-grains ($2.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Competitive carbonation (or magnesite formation) and serpentinization (or serpentine formation) concerned in the reaction (19) and displayed in Figure III.17 confirm a retarding process of serpentine formation with respect to magnesite (about three times slower); in fact, the magnesite seems to reach an apparent stabilization after about 20 days of reaction while the serpentine follows a progressive slower evolution.

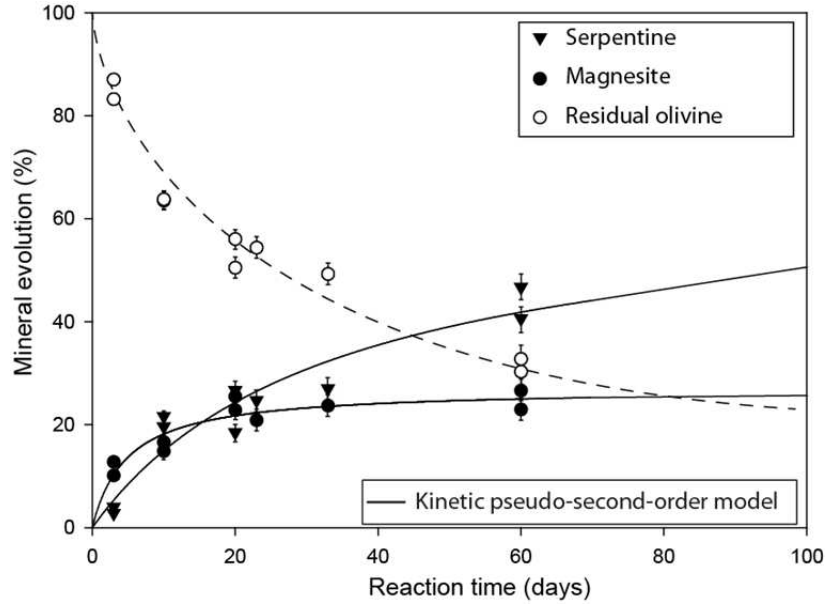


Figure III.17 : Competitive kinetic behavior of magnesite and serpentine during olivine alteration under high-carbonate alkalinity. Experimental kinetic data for magnesite and serpentine were fitted by using a kinetic pseudo-second-order model and kinetic parameters are reported in Table 2.

We assumed that the magnesite reaches a fast apparent equilibrium with solution because the available carbonate species are not renewed from gas phase as typically constrained in aqueous carbonation experiments where a given CO_2 pressure is imposed in the system (e.g. Béarat et al., 2006). In this way, the serpentinization process remains active until the end of experiment and carbonation process seems to be inhibited after about 30 days in the system as shown in Figure III.17. On the other hand, the global alteration rate of olivine in presence of dissolved CO_2 or under high-carbonate alkalinity ($1.8636 \times 10^{-9} \text{ mol.m}^{-2} \text{ s}$) is significantly retarded with respect to a CO_2 -free system or under high-hydroxyl alkalinity at the same P-T-grain size-solid/fluid ratio conditions ($1.6659 \times 10^{-8} \text{ mol.m}^{-2} \text{ s}$) as illustrated in Figure III.18. As invoked above, the chrysotile and brucite were preferentially formed under high-hydroxyl alkalinity and the original external shape of olivine grains was preserved (Lafay et al., 2012). Conversely, under high-carbonate alkalinity, lizardite and

magnesite were preferentially formed and the original external shape of olivine grains was not preserved (Figure III.15d, e and f).

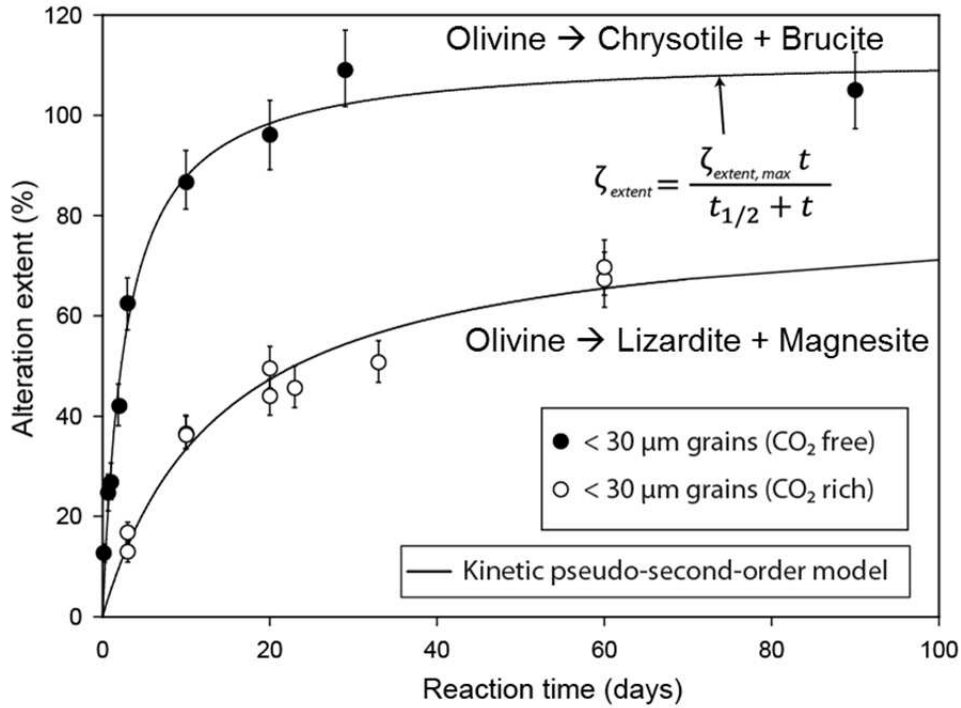


Figure III.18 : Global alteration kinetic of olivine under high-hydroxyl alkalinity (circles filled) and under high-carbonate alkalinity (open circles). Experimental kinetic data were fitted by using a kinetic pseudo-second-order model and kinetic parameters are reported in Table III.4.

III.B.4. Discussion

III.B.4.a. Role of pH and fluid chemistry

In a previous recent study, we demonstrated that high-hydroxyl alkalinity (1M NaOH, pH=13.5 at 20 °C) promote a fast serpentinization process of San Carlos olivine (Lafay et al., 2012), whether it is compared with experimental serpentinization of olivine in high-purity water or in salt solution (seawater analogue) already reported by Malvoisin et al. (2012a). This latter study has clearly described the influence of temperature and initial grain size on the serpentinization rate. However, the serpentinization rate of olivine can also depend on the fluid/solid ratio, fluid hydrodynamics and fluid chemistry (including pH) as suggested by field fluid monitoring and modeling studies (e.g Allen and Seyfried Jr, 2004; Charlou et al., 2002; Früh-Green et al., 2003). In this way, the present study has revealed that a simple change in alkalinity from high-hydroxyl alkalinity (1M NaOH, pH=13.5 at 20

°C) to high-carbonate alkalinity (1M NaHCO₃, pH=8.9 at 20 °C) retards significantly the alteration process of olivine (Figure III.18), leading to a preferential formation of lizardite and magnesite. Moreover, the spatial and temporal coupling of dissolution and precipitation reactions (or mineral replacement reactions) was not observed under high-carbonate alkalinity. This means that the fluid chemistry and pH play an important role on the alteration kinetics, reaction mechanisms and nature of solid-gas products during olivine alteration in natural hydrothermal systems. The effect of pH on the dissolution rate of olivine and/or on the forsteritic olivine has been assessed using continuous, semi-continuous or discontinuous experimental systems (e.g. Chen and Brantley, 2000; Daval et al., 2011; Hänchen et al., 2006; Pokrovsky and Schott, 2000; Rosso and Rimstidt, 2000).

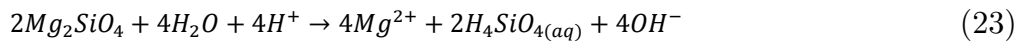
However, the effect of pH on the serpentinization rate for olivine is more difficult to be experimentally assessed because it implies dissolution of primary components followed by precipitation of secondary mineral phases and H₂ production whether redox reactions are significant (e.g. Lafay et al., 2012; Malvoisin et al., 2012a; Marcaillou et al., 2011). In an effort, to evaluate the pH effect on the serpentinization rate, the olivine serpentinization was recently investigated under high-hydroxyl alkalinity (pH=13.5 at 20 °C) (Lafay et al., 2012). This extreme scenario has provided interesting insights on the kinetics and reaction mechanism. For example, the magnetite (Fe₃O₄) secondary mineral phase, typically observed from olivine serpentinization in high-purity water at T>200°C (Marcaillou et al. 2011 and Malvoisin et al., 2012a) was not observed under high-hydroxyl alkalinity. However, the magnetite formation during serpentinization is frequently related to redox reactions and/or H₂ production (Marcaillou et al., 2011; McCollom and Bach, 2009); herein, we note that the H₂ production is not necessary associated to magnetite precipitation because it can be produced by simple oxidation of Fe(II) (initially contained in olivine) followed by a simple reduction of water as expressed by the following coupled oxidation-reduction reaction ($2Fe^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + H_2 + 2OH^-$). In fact, the oxidized iron (Fe(III)) and native iron (Fe(II)) can be incorporated and/or sequestered in major secondary phases (seperine, brucite, magnesite..); this limits the formation of iron oxides and/or oxyhydroxides in specific environments.

Under high alkalinity, preliminary Mössbauer spectroscopy measurements (results not shown here) on two selected samples have revealed a partial iron oxidation ($\approx 50\%$) from Fe(II) to Fe(III) of initial iron contained in olivine. Moreover, FESEM//EDS chemical analyses have revealed that single crystals of magnesite contain significant amount of iron. We note that only Fe(II) can be incorporated into magnesite crystals; this confirms also a partial oxidation. Based on this result, the H_2 production is expected in our system and could be roughly quantified, but, this specific study was mainly oriented on the simultaneous serpentinization and aqueous carbonation of olivine.

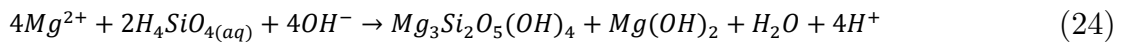
On the other hand, some serpentinization experiments (runs 21 to 24 in Table III.3) under high-acidic solutions (initial pH=0.66) have revealed slower serpentinization rate and more complex kinetic behavior (sigmoidal kinetic behavior:

$\xi_{extent} = \xi_{extent, max} / (1 + \exp(-(t - t_{1/2})/b))$ than under high-hydroxyl alkalinity (Lafay et al., 2012) and under high-carbonate alkalinity (this study); however, as expected, the pH increases proportionally with serpentinization progress (see Figure III.19), because by definition the dissolution of olivine (ultrabasic rock) in acidic solutions and in discontinuous (or closed) systems, implies a transient consumption of protons (H^+) and the production of hydroxyl ions (OH^-) until the solution supersaturation with respect to serpentine, brucite and other minor mineral phases (e.g. TOT clays and iron oxides/oxyhydroxides). The brucite mineral ($Mg(OH)_2$) is a direct proof of hydroxyl ion production in the system. A simplified reaction mechanism for serpentinization of olivine in acidic solution and in batch system, i.e. excluding the fate of initial Fe(II) contained in olivine, can be expressed as follows:

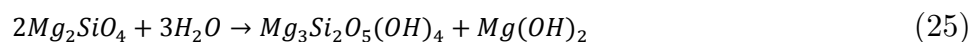
Dissolution step,



Precipitation from solution and/or nucleation-growth processes at olivine-fluid interfaces,



The summation of these two reaction steps (23) and (24) gives a classic serpentinization global reaction for forsteritic olivine:



This global serpentinitization reaction for San Carlos olivine, initiated at low pH (=0.66), is in agreement with thermogravimetric measurements reported in Table III.3 (runs 21 to 24) and in Figure III.19. However, we note that minor other mineral phases were also identified from XRD patterns in these experiments such as the hydro-hematite and TOT clay (talc type).

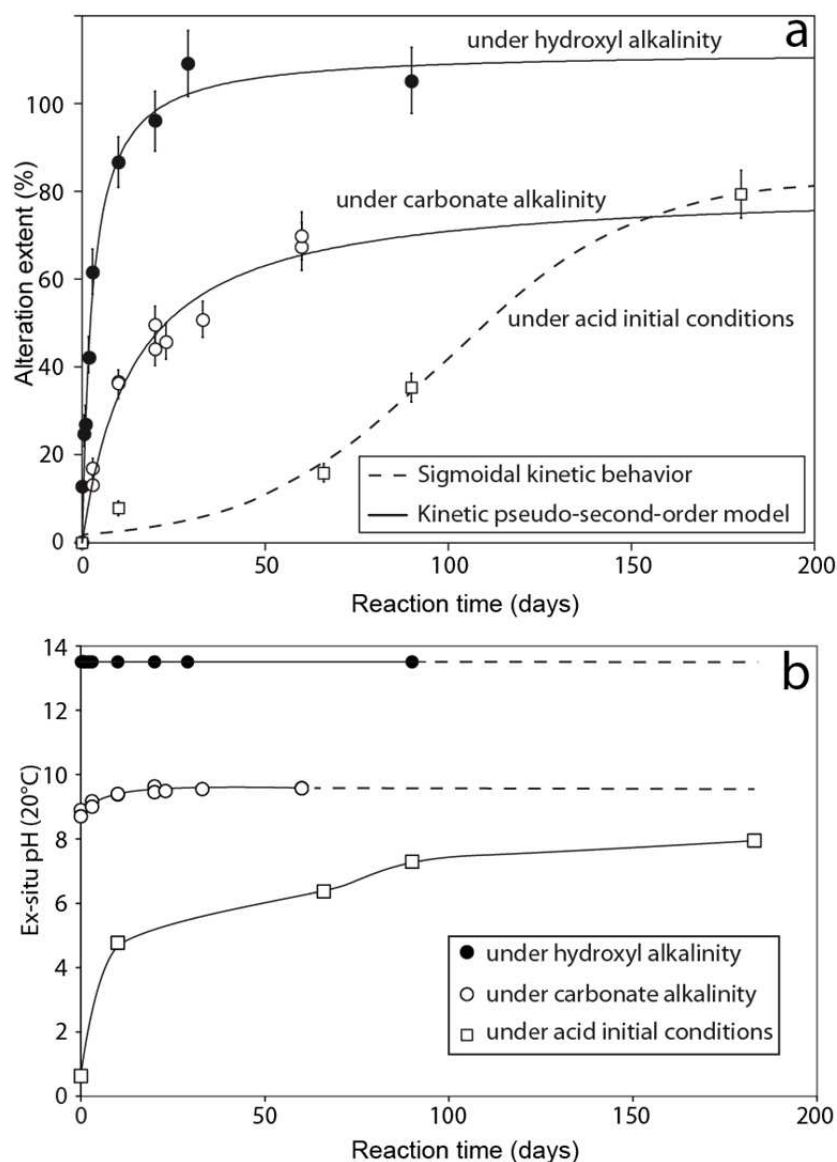


Figure III.19 : (a) Global alteration kinetic of olivine under high-hydroxyl alkalinity (circles filled), under high-carbonate alkalinity (open circles) and initiated in acid pH (open squares). (b) pH evolution for each scenario measured ex-situ at room temperature ≈ 20 °C.

III.B.4.b. Role of the formation of a silica passivating layer during olivine alteration

The formation of passivating layers during solid-fluid interfacial processes are widely documented in materials sciences and chemical engineering areas. For example, in gas-solid carbonation of alkaline sorbents, the CO₂-sorbent reaction typically takes place by the formation of a dense non-porous layer of carbonate (or protective carbonate layer) around the reacting particles. For these cases, the carbonation reaction is generally stopped before a complete carbonation (e.g. Fernandez Bertos et al., 2004; Huntzinger et al., 2009; Prigiobbe et al., 2009; Stendardo and Foscolo, 2009; Sun et al., 2008). Conversely, recent studies have demonstrated that the formation of a so-called passivating layer of carbonate depend strongly on the intrinsic textural properties of reacting particles and on the experimental conditions such as relative humidity, CO₂ pressure, fluid dynamics and temperature (e.g. Beruto and Botter, 2000; Dheilly et al., 2002; Montes-Hernandez et al., 2010b, 2012; Seo et al., 2007; Zeman, 2008). In this way, the formation of a protective carbonate layer leads to a physical increase in volume at the grain scale (expansion or swelling process) or a decrease in porosity (pore closure process) when porous materials are partially carbonated (Chen et al., 2007; Fernandez Bertos et al., 2004; Sun et al., 2008). Concerning the olivine aqueous alteration under acid conditions or under high CO₂ pressure (>20bar), incongruent dissolution process has been measured, leading to a Si-rich layer alteration profile around of reacting olivine grains (e.g. Pokrovsky and Schott, 2000; Prigiobbe et al., 2009; Rosso and Rimstidt, 2000; Wogelius and Walther, 1991); its progressive formation leads generally a passivating effect “limiting reaction process”. Similar to gas-solid carbonation process, the formation of a silica layer around the olivine reacting particles could passivate or squarely stopper the interfacial reaction as already invoked by Daval et al., (2011). However, the mechanistic pathway of its formation is still debated in the literature; some authors have proposed a polymerization process via an ion-exchange reaction ($Mg^{2+} \leftrightarrow 2H^{+}$) and formation of surface ($\equiv Si(OH)_4$) monomers that polymerize to a porous or non-porous silica layer (e.g. Béarat et al., 2006; Chen and Brantley, 2000; Pokrovsky and Schott, 2000; Wogelius and Walther, 1991). Conversely, other recent studies have proposed a temporal and spatial coupling of Si release (H₄SiO₄(aq)) and silica precipitation process (SiO₂(s) layer) (e.g. Daval et al., 2011), initially proposed

by Hellmann et al. (2003) for labradorite feldspar altered under acid pH. This implies that the silica phase reaches a rapid supersaturation near of reacting mineral phase. In this context and based on our recent results (Lafay et al., 2012 and this study), we assume that a silica passivating layer during alteration of olivine is only formed under high acid conditions ($\text{pH} < 4$), including high CO_2 pressure (> 20 bar) because under high hydroxyl or carbonate alkalinity conditions ($9 < \text{pH} \leq 13.5$), the formation of so-called silica passivating layer was not determined/suspected by XRD, FTIR and TGA measurements. This observation is in agreement with a previous study and explanations provided by Pokrovsky and Schott, (2000).

III.B.4.c. Coexistence of carbonation and serpentinization processes: from experimentation to natural systems

In the last decades, the serpentinization of olivine have been intensively investigated at the lab scale in order to determine the reaction mechanisms and kinetics, the reaction and cracking propagation from the grain boundaries, its potential for hydrogen production and its implications on the early Earth life, i.e. its role on the abiotic formation of organic molecules (Hövelmann et al., 2011; James et al., 2003; Lafay et al., 2012; Macleod et al., 1994; Malvoisin et al., 2012a; Marcaillou et al., 2011; McCollom and Bach, 2009; Seyfried Jr. et al., 2007).

Obviously, these studies have direct relevance in Earth systems, but, they are systematically oriented to investigate the olivine alteration in high-purity water, in saline water (seawater analogue) or in acidic solutions. In this way, we demonstrated that the olivine alteration under high alkalinity conditions follows different reaction mechanisms and the kinetic behaviour is drastically modified as explained above. On the other hand, direct and indirect aqueous carbonation of olivine is intensively being investigated in order to determine the best experimental conditions for ex-situ mineral sequestration of CO_2 using natural olivine. Herein, the Albany Research Centre has reported that the optimum sequestration reaction conditions observed to date are $1 \text{ M NaCl} + 0.64 \text{ M NaHCO}_3$ at $T \approx 180^\circ \text{C}$ and $\text{PCO}_2 \approx 135$ bar (Béarat et al., 2006; Chen et al., 2006; Daval et al., 2011; King et al., 2010). In this context, Béarat et al. (2006) have concluded that mitigating passivating layer effectiveness is critical to enhancing carbonation and lowering sequestration process cost. Inspired on

these independent results of olivine serpentinization and aqueous carbonation, specific novel experimental conditions were used in this study (1M NaHCO₃ solution, pH \approx 9, 200 °C and saturated vapor pressure) in order to investigate a competitive effect between serpentinization and aqueous carbonation of olivine. These simple experimental constraints could contribute to a better understanding of fluid-rock interactions in natural active hydrothermal Earth fields such as the Lost City hydrothermal field, Samail Ophiolite in Oman, etc. where a simultaneous serpentinization and aqueous carbonation processes are currently expected (e.g. Früh-Green et al., 2003; Kelemen and Matter, 2008; Streit et al., 2012).

III.B.4.d. Implications for in-situ carbonation of peridotite for CO₂ storage

Unregulated CO₂ emissions into the Earth's atmosphere (about 22x10⁹ ton CO₂/year), caused mainly by fossil fuel combustion, have led to concerns about global warming. To maintain the atmospheric CO₂ level below 500 ppm, CO₂ emissions will have to be stabilized at current levels, although they are forecast to double over the next 50 years (Allwood et al., 2010). Capture from individual industrial sources and long-term geological storage are realistic and available ways of reducing CO₂ emissions because large volumes of this gas can be stored in various deep geological formations (e.g. Bachu, 2008; Knauss et al., 2005). Recently, Kelemen and Matter (2008) have proposed the in-situ carbonation of peridotite for CO₂ storage, i.e. the injection of purified CO₂ in peridotite massifs. This conceptual methodology requires obviously drilling, hydraulic fracturing, the use of NaHCO₃ as catalyst, pumping fluid and preheating fluid for the first heating step. In this way, the authors have estimated very fast carbonation of peridotite compared with natural peridotite hydration and carbonation in the Samail Ophiolite (Oman) and have reported that the in-situ carbonation of peridotite could consume >1 billion tons of CO₂ per year in Oman alone. In this context, the basic research in the coming years on the simultaneous hydration (and/or serpentinization) and carbonation rates of peridotite “from strategic fields” could have relevant implications for this promising potential alternative for CO₂ storage. In addition, sophisticated experimental setups could be designed to evaluate hydraulic fracturing and reactive percolation in fractured-porous media under high confinement pressure and temperature in order to evaluate the

swelling process and associated micro-fracturing related to hydration and/or carbonation processes of peridotite. Technically, this is feasible because various percolation experiments simulating the reactivity of supercritical CO₂ have already been reported (e.g. Andreani et al., 2009; Le Guen et al., 2007).

III.B.5. Conclusion

The recent discovery of spectacular carbonate towers at the Lost City hydrothermal field and the intense recent investigation on the coexistence of serpentinization and aqueous carbonation of peridotite at moderate temperature (<50 °C) as expected in Samail Ophiolite (Oman), have stimulated interest in the role of serpentinization and carbonation processes on the production of hydrogen- and methane-rich fluids and on the biological communities that may be supported in these environments. Unfortunately, the coexistence of serpentinization and aqueous carbonation of ultrabasic rocks has not been investigated at laboratory scale and various questions still remain unanswered concerning its mechanistic pathways in natural systems, mainly under high alkalinity. In response to this scientific gap, this study provides new insights on competitive serpentinization and aqueous carbonation of olivine under high-carbonate alkalinity. In this way, we quantified a retarding process of serpentine formation with respect to magnesite (about three times slower) by using a simple kinetic pseudo-second-order model; in fact, the magnesite seems to reach an apparent stabilization after about 20 days of reaction while the serpentine follows a progressive slower evolution. We assumed that the magnesite has reached a fast apparent equilibrium with solution because the available carbonate species are not renewed from fluid phase as typically constrained in aqueous carbonation experiments where a given CO₂ pressure is imposed in the system. In summary, we demonstrated that a simple change of fluid chemistry (including pH) has a significant impact on the reaction mechanism and kinetics for olivine alteration at a given temperature. Some FESEM/EDS chemical analyses and preliminary Mössbauer measurements have revealed that about 50% of initial Fe(II) was oxidized to Fe(III). The not oxidized iron in solution (Fe(II)) from reacting olivine was preferentially incorporated into magnesite crystals. This means a classic hydrogen production via a simple water reduction. The full quantification of redox reactions during simultaneous

serpentinization and carbonation of olivine and peridotite under high carbonate alkalinity remains a future challenge.

Acknowledgements

The authors are grateful to the French National Center for Scientific Research (CNRS) and the University Joseph Fourier in Grenoble for providing financial support.

Synthèse de la Partie I

A 300 °C, dans une solution de NaOH, en partant de silicagel et de chlorure de magnésium, la synthèse de chrysotile pur et homogène est très rapide. Le système est composé uniquement de chrysotile après seulement 8 heures de réaction et nous estimons que le système est stable après 30 heures de réaction. Ce type de synthèse, déjà développé dans d'autres équipes de recherche (Bloise et al., 2009b; Falini et al., 2004) se révélera très utile pour l'étude de la séquestration des éléments traces durant la formation de chrysotile (Chapitre IV).

Ce type de synthèse efficace permet en effet de multiplier les expériences. De plus, la synthèse de chrysotile pur servira de référence pour étudier l'effet des éléments mobiles sur les propriétés texturales du chrysotile.

L'étude de la cinétique par thermogravimétrie a révélée la grande efficacité de cette méthode dans notre système (Figure v). En effet, en raison de la petite taille des cristaux de chrysotile synthétisé et de la présence de différents polymorphes et polytypes de serpentine formés durant l'altération de l'olivine, une quantification par diffraction des rayons X demeure délicate. De plus une méthode d'analyse indirecte de l'avancement de la réaction par magnétisme (Malvoisin et al., 2012a) se révélerait impossible ici. Le désavantage de l'analyse par thermogravimétrie réside dans la superposition des zones de déshydroxylation (généralement sur plusieurs dizaine voir centaine de degrés) de certains minéraux qui engendre donc une erreur d'estimation des phases en présence. De plus, la quantification par thermogravimétrie est estimée en considérant des pôles purs ce qui n'est pas le cas et conduit à une erreur systématique. L'analyse par diffraction des rayons X demeure essentielle en complément pour évaluer dans un premiers temps de façon qualitative quelles phases minérales coexistent dans les produits de réaction.

Suivant les principes de nucléation et de croissance cristalline, la précipitation d'une phase solide se fait à partir du moment où celle-ci est sursaturée vis-à-vis d'une solution. Le premier stade de la formation de cette phase solide est appelé nucléation ou germination. C'est le phénomène suivant lequel les premiers atomes de la phase solide s'ordonnent pour former un germe ou nuclei. La nucléation se fait soit par

précipitation de clusters cristallins à partir d'une solution uniforme, soit par la formation de germes sur des sites préférentiels ou des impuretés. Ce dernier type de nucléation est généralement favorisé car elle est moins coûteuse en énergie que la nucléation homogène. En effet, la présence d'impuretés offre des surfaces où la barrière d'énergie libre à franchir pour former des particules est plus faible que dans une solution homogène.

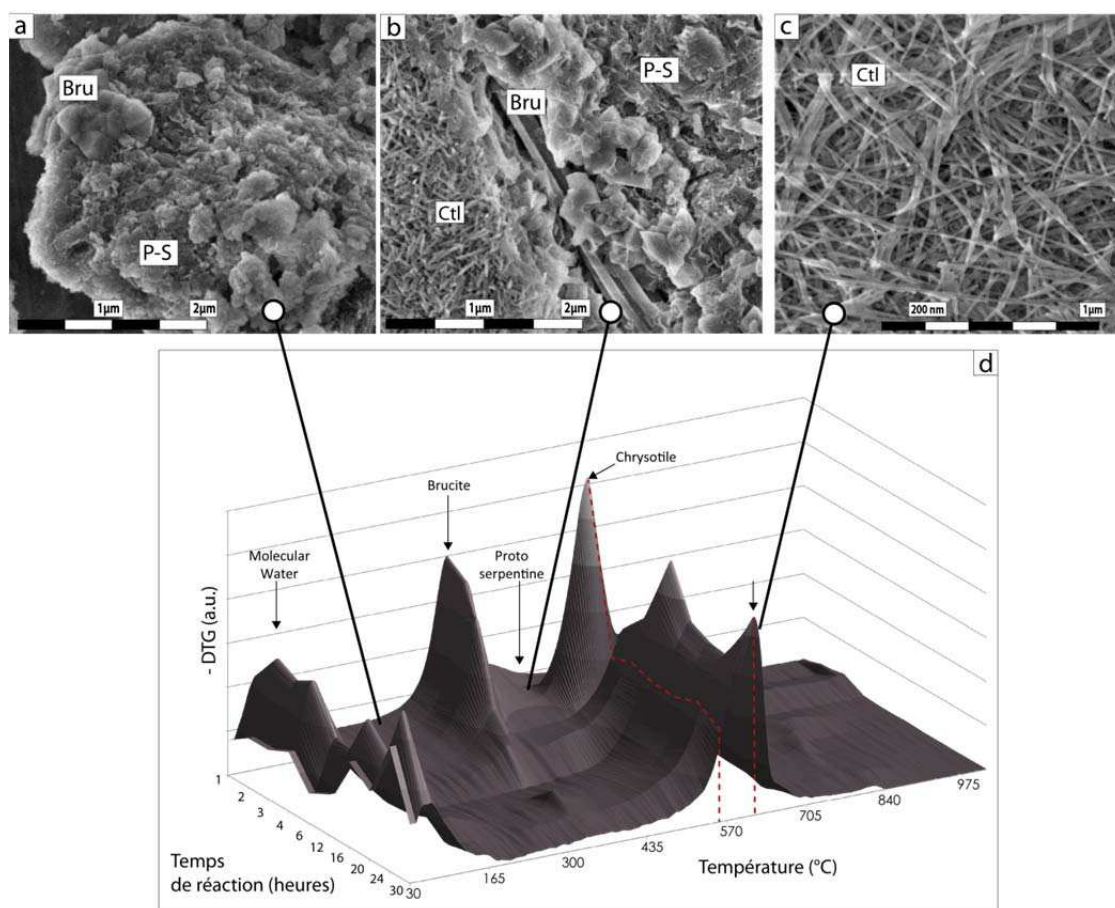


Figure v: Résumé de la séquence de précipitation observée par microscopie électronique depuis a) un assemblage proto-serpentine (P-S) + brucite (Bru) vers un assemblage b) proto-serpentine + brucite + chrysotile (Ctl) et c) le chrysotile pur. d) représentation de cette séquence par thermogravimétrie (-DTG) donnant un aperçu des phases en présence et de l'évolution de leurs abondances modales relatives.

Les particules qui ont précipité lors de cette nucléation primaire grossissent alors. D'autres particules peuvent ensuite précipiter lors d'une phase de nucléation secondaire abaissant la sursaturation de la solution entraînant rétroactivement la diminution de la vitesse de croissance cristalline. D'autres phénomènes peuvent enfin intervenir tels que l'agglomération et/ou l'agencement organisé des particules formées précédemment.

L'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG de la réaction de précipitation se définit suivant la relation :

$$\Delta G = \Delta G_{n(A)} + \Delta G_{g(A)} \quad (26)$$

avec $\Delta G_{n(A)}$ la composante liée à la nucléation de la phase 1 et $\Delta G_{g(A)}$ la composante liée à la croissance incluant des énergies liées à la surface et au volume des particules précipitantes et grossissantes (Cölfen and Mann, 2003). La précipitation de la phase minérale peut se faire en plusieurs étapes en impliquant la précipitation de phases métastables ayant une durée de vie limitée (Figure vi) et des énergies d'activation moins fortes. Ce phénomène se produit ici, où la nucléation de proto-serpentine est favorisée par rapport à la cristallisation de chrysotile. La transition proto-serpentine \Rightarrow chrysotile est ensuite le fait d'une dissolution/précipitation et non d'une transition de phase à l'état solide. Dans ce système de synthèse, la mise en solution déphasée des réactants semble contrôler le début de la synthèse. Le système est très sursaturé vis-à-vis de la brucite en début de réaction par la mise en solution rapide du Mg. La proto-serpentine co-précipite avec la brucite en tant que phase transitoire tant que le système n'est pas totalement équilibré. La précipitation du chrysotile n'est pas immédiate et devient effective entre 2 et 3 heures après le début de la réaction par remobilisation du cluster composé de proto-serpentine et de brucite. Une dernière phase est caractérisée par la croissance du chrysotile (Figure v).

Nous estimons que la brucite nucléée spontanément et croît dans une solution saturée en Mg. Rétroactivement, la solution déjà chargée en cristaux de brucite et appauvrie en Mg devient favorable à une nucléation secondaire de proto-serpentine. La composition du fluide évoluant toujours, cette proto-serpentine devient alors métastable puis est dissoute au profit du chrysotile. Le profil d'énergie potentielle de la réaction vis-à-vis du chrysotile ne suit donc pas un chemin linéaire : réactant \Rightarrow chrysotile mais peut être décrit par celui d'une réaction complexe, caractérisée par 2 états de transition ou plus ($t_1, t_2 \dots t_n$) qui ne sont pas uniquement contrôlés thermodynamiquement.

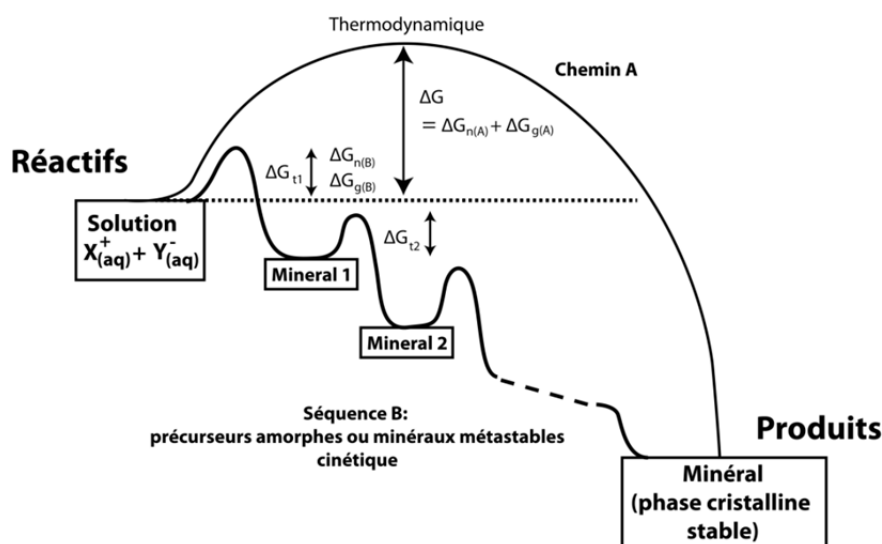


Figure vi: Chemins réactionnels sous contrôle thermodynamique et cinétique. A = chemin direct, B séquence de précipitation, modifié d'après Cölfen and Mann, (2003).

La connaissance précise du chemin réactionnel conduisant à la précipitation du chrysotile et in extenso de toute variété de serpentine permet de mieux comprendre le mécanisme de transition entre un matériau amorphe ou mal cristallisé, souvent décrit comme la proto-serpentine, et la serpentine « vraie ».

L'effet de la température sur la cinétique de la réaction ainsi que l'effet du rapport Si/Mg sur les phases produites permettent de mieux contraindre le domaine de stabilité du chrysotile ainsi que de mieux interpréter les assemblages minéralogiques observés dans la nature. Ici par exemple, nous mettons en évidence qu'à pression, température et pH constants, une large gamme depuis la brucite jusqu'à la saponite peut précipiter par changement du rapport Si/Mg, pouvant entraîner la cristallisation simultanée d'une serpentine (TO) et d'une argile (TOT).

Des expériences complémentaires ont également révélé qu'à rapport Si/Mg constant, l'activité en solution joue un rôle conséquent. Pour un rapport favorisant la précipitation du chrysotile (Si/Mg ≈ 0.67), si la concentration molaire de la préparation de départ est multipliée par 1.5, la co-précipitation serpentine/smectite devient possible. Si la molalité de Si et Mg est encore augmentée, la précipitation conjointe des trois phases devient possible. Ces résultats montrent que la molalité du fluide augmente consécutivement à une accélération de la vitesse de dissolution du protolith, ainsi l'assemblage minéralogique produit peut se retrouver modifié.

Il est vraisemblable que, dans un environnement plus complexe (expériences d'altération) ou dans la nature, en raison des grandes variabilités géochimiques (fluides et protolithe), la serpentine peut, soit être associée à la brucite, soit à une phase argileuse de type smectite ou à du talc, indépendamment de tout changement de pression et de température, seulement en faisant varier la sursaturation en silice dans le fluide (Figure vii). Par exemple, une transition depuis un assemblage serpentine/brucite vers un assemblage serpentine/smectite peut se faire par la transition depuis la dissolution d'une dunite vers la dissolution d'un protolithe avec une composante pyroxénitique plus grande.

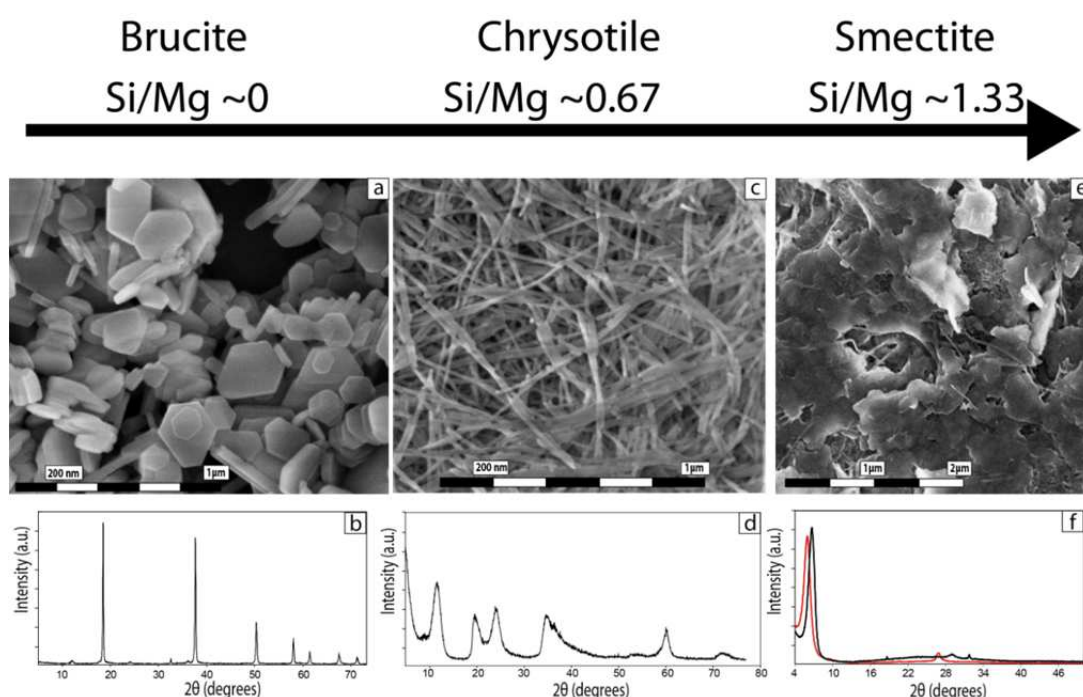


Figure vii: Transition depuis une brucite pure vers une smectite pure, en passant par la précipitation du chrysotile pur. Microphotographies FESEM et diffractogramme correspondant, a,b) pour la brucite c,d) pour le chrysotile et e,f) pour la smectite (le diffractogramme rouge correspond à la smectite après traitement à l'éthylène glycol).

Serpentinisation de l'olivine

Nous avons montré, dans deuxième temps, qu'un fluide hautement alcalin chargé en ion hydroxyle (fort pH) augmente grandement la cinétique d'altération de l'olivine San Carlos par rapport à un fluide neutre de type eau de mer et favorise la précipitation du chrysotile (Figure viii). La taille de grain est le principal facteur contrôlant la cinétique de la réaction dans ce système. Contrairement aux expériences

de la littérature réalisées en condition neutre, aucun oxyde de fer (magnétite, hématite, wüstite ...) n'a été observé.

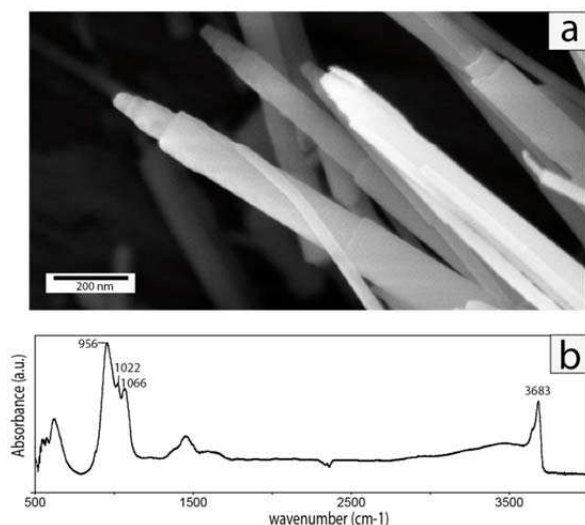
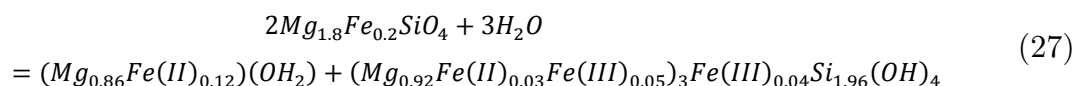


Figure viii: Caractérisation de chrysotile synthétique obtenu par altération de l'olivine en présence d'un fluide chargé en ion hydroxyle a) au MEB-FEG (run 5 Chapitre III) et b) par spectroscopie infrarouge (run 8 Chapitre III).

Des analyses Mössbauer complémentaires (discutées dans le Chapitre V) ont été réalisées par Jean-Marc Grenèche (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, La Mans) en collaboration avec Antoine Gehin (ISTerre) afin d'évaluer l'état d'oxydation du fer sur le produit de réaction totalement serpentinitisé. Pour ce faire, 100 mg d'olivine San Carlos (référence) et de produits de réaction ont été broyés et le spectre Mössbauer du ^{57}Fe a été mesuré à 77 °K. Ces analyses ont permis de mettre en évidence le devenir du fer en partant d'une olivine ne contenant pas de fer ferrique. Les spectres Mössbauer sont traités et modélisés par plusieurs doublets caractérisés par une séparation quadripolaire (Δ) et un déplacement isomérique (δ) qui sont propres à une coordination du fer. À partir de ces paramètres nous avons déterminé qu'environ 55 % du fer est présent sous forme Fe^{3+} dans le produit de réaction (Figure ix et Figure x). Le fer ferreux est grandement piégé par la brucite à hauteur de 30 % du fer total tandis que la serpentine sous la forme de chrysotile piège le reste du fer dont 75 % sous la forme de fer ferrique à la fois tétra et octaédrique.

La réaction de serpentinitisation ayant lieu peut ainsi s'exprimer :



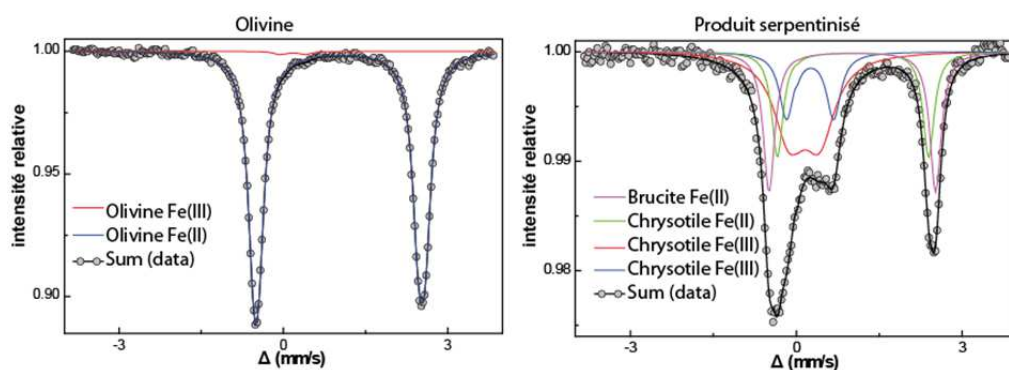


Figure ix: Spectres Mössbauer obtenus à 77 °K, à gauche sur l'olivine San Carlos, caractérisé par un doublet dont le déplacement isomérique δ est de 1.15 mm.s^{-1} et une séparation quadripolaire Δ de 3 mm.s^{-1} indiquant une seule composante de fer ferreux (De Coster et al., 1963; Delmelle and Gerard, 1964), à droite sur le produit de réaction, caractérisé par quatre doublets, indiquant deux composantes de fer ferreux ($\delta = 1.15$, $\Delta = 2.93$ et 1.04 , $\Delta = 2.98$) et deux composantes de fer ferrique ($\delta = 0.26$, $\Delta = 0.52$ et $\delta = 0.35$, $\Delta = 0.82$).

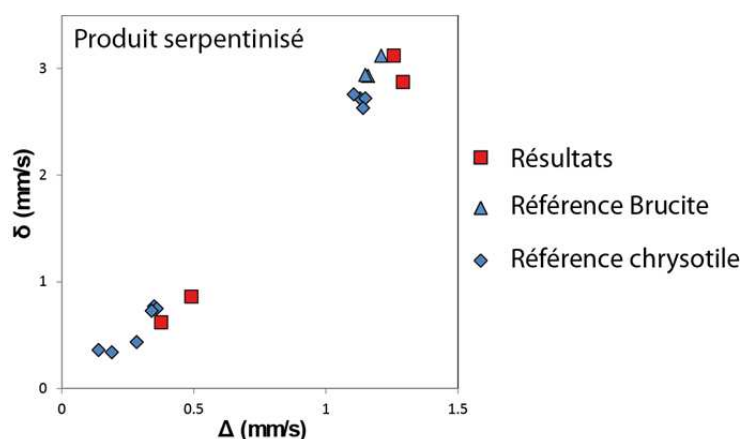


Figure x: Diagramme représentant le déplacement isomérique (δ) en fonction de la séparation quadripolaire (Δ) obtenu par spectrométrie Mossbauer sur le matériel serpentinisé (fraction de grains $< 30 \mu\text{m}$) en comparaisons avec des données de la littérature obtenues sur du chrysotile et de la brucite (Blaauw et al., 1979; MacKenzie and McGavin, 1994).

La brucite porte donc, en proportion molaire plus de fer que la serpentine. Cette distribution différente du fer va être remarquablement observable en cartographie microsonde (Figure xi).

Nos résultats indiquent que la vitesse de serpentinisation est largement favorisée à haut pH par rapport aux expériences conduites dans des conditions (pression/température/taille de grains) similaires. À titre de comparaison plusieurs tests ont été réalisés pour observer l'effet du pH et de la température sur la cinétique de serpentinisation dans notre système expérimental. Ces tests montrent clairement que la cinétique de serpentinisation est fortement ralentie à plus basse température

(150°C) mais également et surtout en présence d'un fluide neutre et dans une moindre mesure en présence d'un fluide acide (pH = 0.63 mesuré à 20 °C, Figure xii).

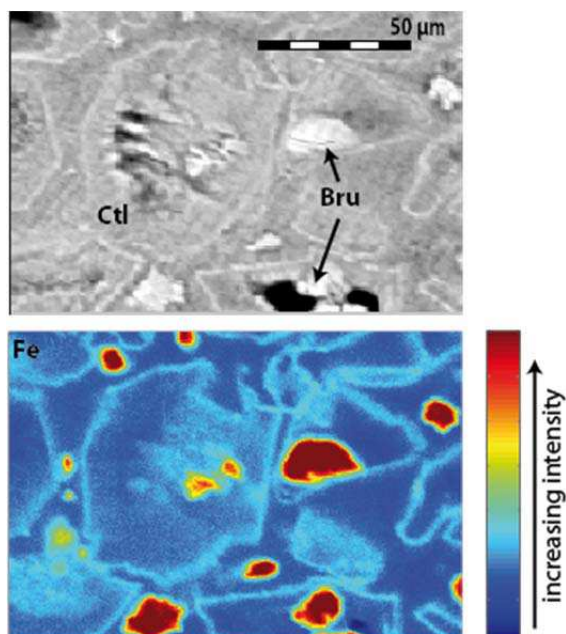


Figure xi: Micro-cartographie microsonde du fer réalisée sur une expérience d'altération de l'olivine (grains 30-56) après 90 jours de réaction. La distribution du fer est concentrée en bordure des anciens grains, surtout dans la brucite.

En se référant aux expériences récentes de Malvoisin et al., (2012a), pour une taille de grain quasiment similaire (38-63 µm contre 30-56 µm) et une température inférieure (250 °C contre 200 °C dans notre cas), la cinétique que nous avons obtenu est 15 fois plus rapide. Pour les expériences de Seyfried Jr. et al., (2007) réalisées à 200 °C, en comparaison avec nos expériences sur la fraction de grain la plus grande, la cinétique à pH neutre est également 5 à 10 fois plus lente qu'à pH 13,5.

Malgré les conditions extrêmes que nous avons choisies, le mécanisme de remplacement de l'olivine ne semble pas éloigné de celui observé en milieu naturel ou dans les études expérimentales précédentes. Dans ce système, la serpentine ne semble pas précipiter au-delà de l'interface olivine/fluide. Nous avons constaté la formation de puits de dissolution sur certaines faces, de l'olivine au début de la réaction et la précipitation de chrysotile sur d'autres faces, témoignant d'un processus de dissolution-reprécipitation anisotrope. Sur certains grains, des figures de dissolution extrêmes, conduisant à la formation de véritables entailles (notches), ont été constatées, permettant la propagation de la réaction.

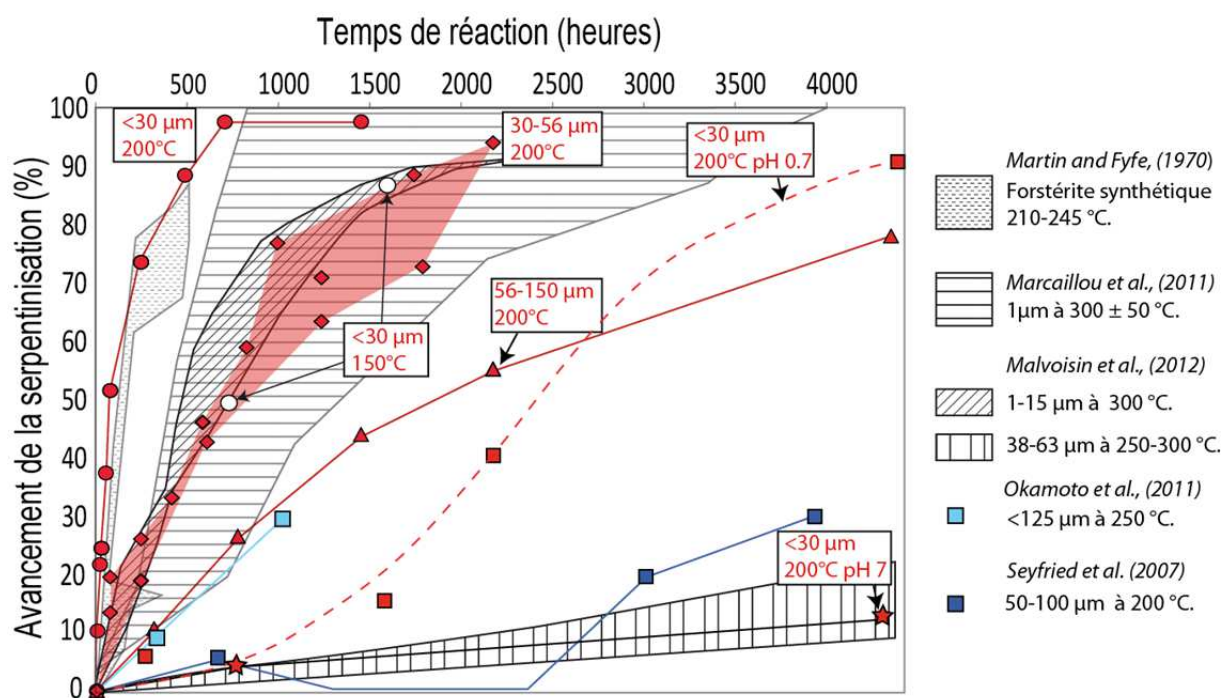


Figure xii: Représentation des résultats d'expériences obtenus durant cette étude (en rouge), superposés à une sélection de données de la littérature. Le résultat des deux expériences réalisées à 150 °C (ronds blancs), et des expériences faites à pH neutre (étoiles rouges) sont également reportés.

Certaines études mettent en évidence que la formation de puits de dissolution où la serpentine peut précipiter, engendre une localisation de la contrainte, aboutissant à une activation de la fracturation de l'olivine. Les plans de fracturations nouvellement formés sont à leur tour dissouts et marqués par la formation de puits de dissolution (Plümper et al., 2012). Cela entraîne la mise en place d'une boucle de rétroaction positive entre deux processus physiques, qui se reflète par une accélération de la vitesse de serpentinisation à partir du moment où la fracturation s'initie. La réaction globale de serpentinisation suit donc une loi d'Avrami.

Dans notre système, l'imagerie au microscope électronique à balayage sur des sections polies a révélé la formation de fracture à travers les grains d'olivines réagissant, ainsi que des évidences de leur division en sous grain. Quelques surfaces recouvertes de puits de dissolution ont été observées, contrairement aux observations précédentes (Pokrovsky and Schott, 2000) n'indiquant pas ce genre de figures durant l'altération d'olivine à température ambiante en présence d'une solution à haut pH.

Nos observations indiquent que la cinétique de la réaction diminue progressivement au fur et à mesure de son avancement. Nous pouvons expliquer ceci par le fait qu'aux conditions expérimentées, la serpentine est très rapidement

sursaturée. La précipitation de la serpentine entretient l'écart à l'équilibre entre l'olivine et la solution. La dissolution de l'olivine s'en retrouve favorisée et est immédiatement couplée à la fracturation. La rétroaction positive engendrée par les deux processus (dissolution/fracturation) semble être effective dès le début de la réaction, contrairement à ce qui peut se passer à pH neutre. Cela induit une réaction très efficace ayant une cinétique de second ordre.

Lorsque la composante alcaline du système est modifiée (par exemple par ajout de CO_2 en solution), nous avons montré que la cinétique et le mécanisme de serpentinisation sont affectés ainsi que le type de phase qui précipite.

En effet, le polymorphe de serpentine stabilisé est différent suivant que la solution est chargée en ions hydroxydes ou en ions carbonates. Dans le premier cas la réaction de serpentinisation est gouvernée par un processus de remplacement de l'olivine par un assemblage cohérent de chrysotile et de brucite conservant ainsi la morphologie de l'olivine (A, Figure xiii).

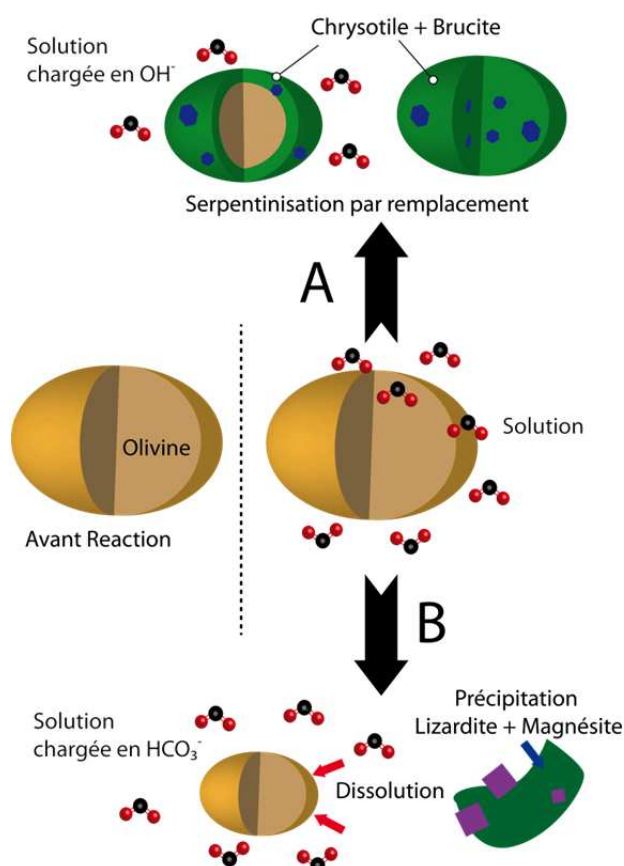


Figure xiii: Schématisation des processus d'altération de l'olivine dans nos deux systèmes, A) en présence d'un fluide chargé en OH^- et B) un fluide chargé en HCO_3^- .

Dans le second cas la réaction est dominée par un processus de dissolution de l'olivine puis de précipitation de magnésite et de lizardite (B, Figure xiii) avec une cinétique sensiblement différente.

Comme pour le cas des synthèses de serpentine, un changement dans la physico-chimie du fluide induit un grand bouleversement dans la réaction ayant lieu, en termes de phase précipitante, de cinétique et de mécanisme.

A partir des résultats obtenus dans ces deux systèmes expérimentaux désormais finement caractérisés, l'étude de la séquestration des éléments traces devient possible. La cinétique extrêmement rapide observée en conditions alcalines sera favorable à la multiplication des expériences nécessaires pour parvenir à nos objectifs. De plus nous pourrons travailler sur des fractions de grains plus grosses et plus propices aux différentes caractérisations. La gamme de réaction couverte s'étalera depuis le début de la réaction jusqu'à une serpentinisation totale. Notons que si nos expériences avaient été conduites en milieu neutre par exemple avec une taille de grains de 30 à 56 microns, le nombre d'expériences que nous pourrions réalisées serait grandement réduit. Pour obtenir une serpentinisation proche de 50% il faudrait attendre pas moins de 1 an, alors qu'ici la réaction est considérée comme quasiment totale sur cette fraction de grains après 3 mois de réaction.

**PARTIE.II.Séquestration des
éléments mobiles durant les
processus de serpentinisation**

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

CHAPITRE IV. SEQUESTRATION DES ELEMENTS MOBILES DURANT LA SYNTHÈSE DE SERPENTINE..... 133

IV.A.	OBJECTIFS	133
IV.B.	ARTICLE: INFLUENCE OF TRACE ELEMENTS ON THE TEXTURAL PROPERTIES OF SYNTHETIC CHRYSOTILE: COMPLEMENTARY INSIGHTS FROM MACROSCOPIC AND NANOSCOPIC MEASUREMENTS	135
IV.B.1.	<i>Introduction</i>	137
IV.B.2.	<i>Methods</i>	139
IV.B.2.a.	Chrysotile synthesis	139
IV.B.2.b.	Analytical Procedure.....	140
	N ₂ sorption isotherm:.....	140
	FESEM and TEM observations.....	140
	Thermogravimetric analyses (TGA).....	140
	Trace element concentrations measurements	141
IV.B.3.	<i>Results and Discussion</i>	142
IV.B.3.a.	Chrysotile textural properties.....	142
IV.B.3.b.	Partitioning of trace elements	152
IV.B.4.	<i>Conclusion</i>	155

CHAPITRE V. SEQUESTRATION DES ELEMENTS MOBILES DURANT L'ALTERATION D'OLIVINE 157

V.A.	OBJECTIFS	157
V.B.	ARTICLE: SEQUESTRATION OF FLUID-MOBILE ELEMENTS DURING EXPERIMENTAL SERPENTINIZATION OF OLIVINE UNDER HIGH ALKALINE HYDROTHERMAL CONDITIONS	159
V.B.1.	<i>Introduction</i>	161
V.B.2.	<i>Methods</i>	163
V.B.2.a.	Hydrothermal alteration.....	163
V.B.2.b.	Analytical Procedure.....	165
	X-Ray diffraction measurements.....	165
	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	165
	FESEM and TEM observations.....	165
	Thermogravimetric analyses (TGA).....	166
	Trace element concentrations measurements	166
	Microprobe measurements	167
	Mössbauer measurements	169
V.B.1.	<i>Results</i>	170
V.B.1.a.	Olivine replacement by serpentine and brucite	170
V.B.1.b.	Bulk rock chemistry	173
V.B.1.c.	Microprobe analyses	175
V.B.1.d.	Oxidation state of iron	178
V.B.1.	<i>Discussion</i>	179
V.B.1.a.	FME sequestration during olivine serpentinization	179
V.B.1.b.	Effect of grain size on sequestration of FME	182
V.B.1.c.	Lithium control on olivine serpentinisation kinetic	182
V.B.1.d.	Comparison with literature data.....	183
V.B.2.	<i>Conclusions</i>	186

SYNTHÈSE DE LA PARTIE II 187

Système d'analyse synchrotron et absorption des rayons X	190
--	-----

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

Cette partie se focalise sur la séquestration des éléments mobiles durant la synthèse de chrysotile et durant l'altération de l'olivine San Carlos. En se référant aux systèmes purs développés précédemment nous pouvons aisément évaluer le devenir des éléments mobiles dans deux systèmes bien caractérisés ainsi que l'effet rétroactif de ces éléments traces sur la précipitation du chrysotile. L'absence de précipitation d'oxydes de fer tels que la magnétite constatée (Chapitre III) à ces conditions est une particularité grandement appréciée.

La concentration en éléments mobiles maximale choisie dans le fluide pour les synthèses est de $200 \mu\text{g g}^{-1}$, cette concentration est la même dans le système d'altération. Ces concentrations élevées ont été choisies pour des raisons analytiques.

A noter que les expériences étant réalisées en conditions hydrothermales, le refroidissement du système à chaque fin d'expérience induit irrémédiablement la précipitation de phases secondaires telles que des sels solubles (NaCl , Na_2CO_3). La chimie (composition, spéciation, pH) du fluide à température ambiante ne représente de ce fait plus celle du fluide à l'équilibre. Pour cette raison, même si certaines analyses du fluide ont été faites par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES), nous avons choisi de nous focaliser sur les résultats des analyses de la phase solide.

Cette étude ne fut possible que grâce à l'aide de Catherine Chauvel et des ingénieurs de l'équipe Géochimie 4D de l'ISTerre (Christelle Poggi et Delphine Tisserand notamment), pour les analyses chimiques des échantillons. De plus, sur le pôle Grenoblois de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), les analyses d'absorptions des rayons X présentées en fin de cette partie ont été réalisées grâce à l'aide de Olivier Proux et avec le soutien de Manuel Munoz et Valérie Magnin (ISTerre).

Enfin, le travail faisant l'objet de cette double étude fut l'occasion de réaliser des collaborations fructueuses avec Anne-Line Auzende de l'IMPMC (Paris) et Damien Lemarchand du LHyGeS (Strasbourg) respectivement pour la caractérisation au microscope électronique à transmission des produits de synthèse et pour les analyses du Bore.

CHAPITRE IV. Séquestration des éléments mobiles durant la synthèse de serpentine

IV.A. Objectifs

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus lors des expériences de séquestration des éléments mobiles dans le système « synthèse ». Pour cette étude nous nous sommes placés à 300 °C avec un rapport Si/Mg de 0.67 favorisant uniquement la précipitation de chrysotile. Le système expérimental utilisé est donc le même que dans le chapitre II. La différence réside dans le fait que les fluides considérés (1M NaOH) pour ces synthèses ont également été dopés en un unique élément mobile (Li, Sb, Cs, B ou As). Par cette approche, nous pourrions estimer le rapport entre la concentration de l'élément ciblé dans le fluide et celle dans le chrysotile à la fin de chaque synthèse estimée comme étant à l'équilibre.

Le rinçage des produits de synthèse permettra d'éliminer tout sels solubles ayant pu précipiter lors du refroidissement comme cela a été expliqué dans la partie I. Chaque fluide sera analysé et cela nous permettra d'observer si certains éléments traces sont présents dans les solutions de rinçage, offrant un aperçu de la part d'éléments piégés superficiellement par la serpentine ou présents dans des phases secondaires solubles.

En multipliant les synthèses avec des concentrations de départ dans le fluide différentes (5, 20, 50, 100 et 200 $\mu\text{g g}^{-1}$ + 500 et 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ pour As) nous obtiendrons des isothermes de partitionnement pour chaque éléments que nous pourrions modéliser pour calculer les coefficients de partages réels (K_D) entre un fluide et le chrysotile pour chaque élément (Figure IV.1). Les caractérisations chimiques ont été faites par ICP-MS sur le produit de réaction solide, le protocole utilisé pour ces analyses est détaillé dans annexe I.

Couplée à cette caractérisation chimique l'influence de chaque élément trace sur les propriétés texturales du chrysotile synthétique a été observée de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique. Ces derniers résultats révèlent un effet non négligeable des éléments traces sur la taille et la morphologie du chrysotile.

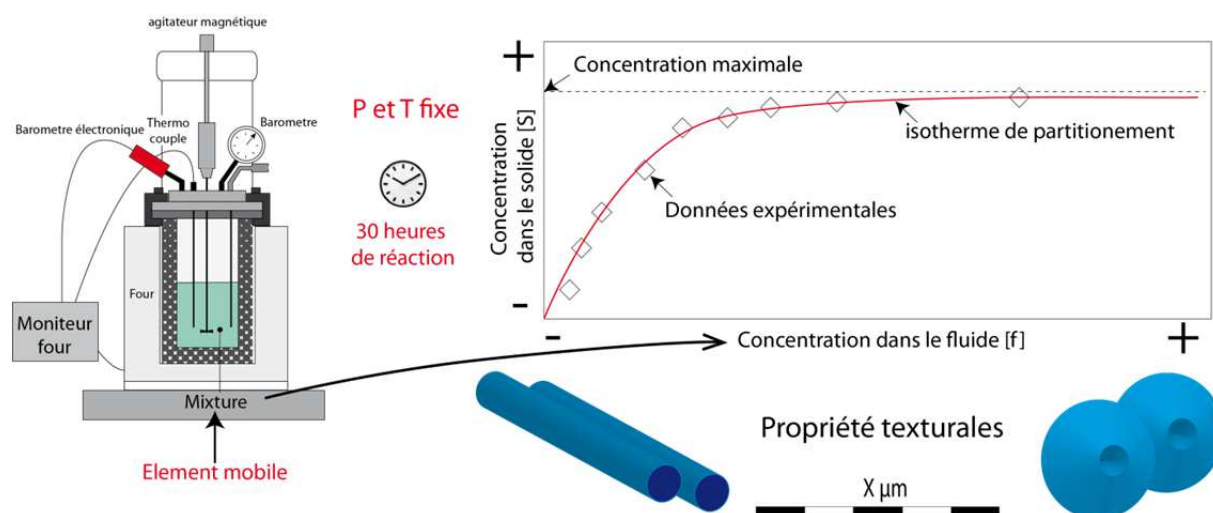


Figure IV.1: Représentation conceptuelle de la démarche adoptée dans ce chapitre, reprenant le protocole de synthèse décrit chapitre II en ajoutant un élément mobile en solution. La courbe rouge représente une isotherme-isobare de partitionnement modélisant les données expérimentales ($[S]$ versus $[f]$). Cela permet de calculer, pour chaque élément, le coefficient de partage (K_D) entre le solide synthétisé et le fluide à l'équilibre ainsi que la concentration en élément maximale (saturation) dans le solide. L'observation de l'évolution des propriétés texturales du produit de synthèse est faite en complément jusqu'à l'échelle nanométrique.

Ce chapitre, correspondant à un article scientifique publié, se focalise donc sur le partitionnement des éléments mobiles durant la synthèse de chrysotile en condition alcaline ainsi que l'effet individuel de ces mêmes éléments effet sur la formation du chrysotile.

IV.B. Article: Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile: Complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements

Romain LAFAY ^{1*}, German MONTES-HERNANDEZ ¹, Emilie JANOTS¹, Anne-Line AUZENDE², Rodica CHIRIAC³, Nathaniel FINDLING¹, François TOCHE³,
LEMARCHAND DAMIEN⁴

¹ Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), UJF-CNRS, F-38041, Grenoble, Cedex 9, France

² Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC), CNRS UPMC IPGP, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

³ Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

⁴ Laboratoire d'Hydrologie et de GÉochimie de Strasbourg (LHyGeS), UMR7517 CNRS, Strasbourg, Cedex, France.

Article publié dans Microporous and Mesoporous Materials

Volume 183 (2014) pages 81–90

10.1016/j.micromeso.2013.08.032

Abstract

The present study shows that the presence of Li, Sb, As and B as trace elements significantly influences textural properties such as particle size distribution, morphology and specific surface area of chrysotile synthesized under hydrothermal conditions ($P = 8.2$ MPa, $T = 300$ °C and high-alkaline pH (13.5)). Conversely, traces of Cs did not have any textural effect under these conditions. Furthermore, chrysotile nanotubes size and morphology depend strongly on the element considered. Indeed, large chrysotile with cylinder in cylinder morphology (outer diameter up to 50 nm) precipitated in the presence of Li, Sb and As. This implies lower specific surface area ($124\text{-}160\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) compared to undoped chrysotile ($184\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ with about 14 nm in width). The presence of boron favors the precipitation of thin fibrous nanotubes similar to undoped chrysotile in width, but significantly longer, with tubes length that can reach three microns in length. In this case, the specific surface area increase slightly from 184 to $196\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The solid-liquid partition coefficient for each investigated trace element was determined using Langmuir equation. This well-tubular geo-material can be used as a model to better understand the effects of trace elements on the precipitation of minerals that are relevant in Earth systems (e.g. serpentinization processes) and societal applications (e.g. asbestos toxicity and CO_2 sequestration).

Keywords: *Chrysotile; Trace element; Sequestration; Textural properties; Nanotubes.*

IV.B.1. Introduction

The formation and textural properties of serpentines (e.g. chrysotile, lizardite and antigorite) have already been investigated in the past. However, various questions still remain unanswered concerning their CRYSTALLIZATION in natural and experimental systems and the textural effects of foreign ions during their formation is poorly investigated. Chrysotile is composed by a succession of layers curved concentrically or spirally with a fivefold symmetry (Cressey et al., 2010; Whittaker, 1955; Yada, 1971) forming a nanometric tubular structure with several polymorphs (Whittaker, 1956a, 1956b, 1956c, 1957). Beyond a critical size (around 100 nm in width) chrysotile becomes unstable and polygonal serpentine is observed (Baronnet and Devouard, 2005; Yada and Liu, 1987). The complexity of chrysotile fibrils structure and morphology makes careful experimental work and nanoscale investigation absolutely essential. Serpentine has been experimentally synthesized for decades (Seyfried Jr and Dibble Jr, 1980; Wegner and Ernst, 1983). Authors were especially interested in the serpentinization kinetic and serpentine phases (lizardite, chrysotile and antigorite) stability domains (Evans, 2004; Wicks and Whittaker, 1977). Recently, new experimental protocols have been developed for synthesizing pure homogeneous chrysotile (Falini et al., 2004; Korytkova et al., 2004; Lafay et al., 2013b). It is thus possible to efficiently investigate the effect of physico-chemical parameters on the properties (texture, thermal stability, formation kinetic) of chrysotile. These effects are of prime importance since the textural properties (size, morphology, specific surface area) largely influence the reactivity of chrysotile (Larachi et al., 2012; Sabatino et al., 2007). Optimal synthesis protocols have been set up to study health hazard of asbestos mineral (Foresti et al., 2009; Sabatino et al., 2007). Chrysotile synthesis is favored for a high pH (>13) and temperature comprised between 300°C and 400°C (Jancar and Suvorov, 2006; Korytkova et al., 2011). The longest chrysotile nanotubes are formed around 400°C after 168 hours of reaction (Korytkova et al., 2011) and the highest chrysotile crystallinity is obtained at pH >13 in NaOH medium which promote the -OH incorporation (Jancar and Suvorov, 2006) or using mineralizing agent (Bloise et al., 2012). Results indicated that synthetic chrysotiles rarely exceed 30 micrometers in length (Bentabol et al., 2009; Korytkova et al., 2005) whereas natural chrysotile fibers displayed lengths ranging

from few nanometers to several centimeters (Andreani et al., 2004; Whittaker, 1957). The influence of Mg-substitution has also been investigated to characterize the role of major (Fe) and minor (Ni, Ti, Co) elements on the thermal and textural properties of synthetic chrysotile (size and morphology) and on the kinetics of chrysotile formation (Bloise et al., 2009b; Foresti et al., 2009).

Both cationic substitution and the presence of impurities have direct implications on atomic bonds and affect the unit-cell geometric parameters of crystals. Consequently, previous studies have indicated that chrysotile nucleation and growth is strongly affected by the presence of major or minor elements (e.g. Fe, Ni, Co) in solution (Bentabol et al., 2009; Bloise et al., 2009a; Korytkova and Pivovarov, 2010; McDonald et al., 2009). This induces the precipitation of chrysotile particles with complex cylinder in cylinder (Falini et al., 2002; Foresti et al., 2005), cone-in-cone (Korytkova and Pivovarov, 2010) and/or spiral morphology (Bloise et al., 2010). Chrysotile synthesized in presence of Fe-doped solution has a lower thermal stability (Bloise et al., 2009b) and a faster formation kinetic (Korytkova et al., 2007b). The cores of the nanotubes have a diameter of about 5-8 nm (Cressey and Whittaker, 1993) and a previous study indicated that this particular geometry could favor the sequestration of trace elements such as Li in the hollow center of the nanotubes (Wunder et al., 2010). Serpentine is an important carrier of fluid mobile elements (e.g. Li, B, Sb, As, Cs, Sr, Pb) in natural environment (Deschamps et al., 2011; Hattori and Guillot, 2003). Thus, understanding the sequestration of these trace-elements during serpentine formation is necessary and can be achieved by experimentation. In the same way, it is important to clearly identify the influence of single- and multi-element systems on the macroscopic and nanoscopic properties of chrysotile. For that purpose, an experimental investigation is crucial to quantify single trace element partitioning during chrysotile precipitation and evaluate the resulting influence of each element on the chrysotile textural properties at all scales.

We based our approach on a published protocol for undoped synthesis ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Lafay et al., 2013b). Trace-element-doped chrysotiles were then synthesized by alternatively adding Li, As, B, Sb or Cs at different concentrations. We estimate that the chemical compositions of the synthetic solids are in equilibrium with the solution after 30 hours of reaction. Our goal is twofold. We first determine

the effects of the above-mentioned trace elements on the textural properties of chrysotile and then provide new data on the partitioning of trace elements between fluid and solid during chrysotile formation. Geochemical measurements on bulk solid product were carried out using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Chrysotile products were characterized from macroscopic to nanoscopic scale by performing N_2 adsorption isotherms measurements, ThermoGravimetric Analyses (TGA/SDTA), Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FESEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

IV.B.2. Methods

IV.B.2.a. Chrysotile synthesis

Syntheses of chrysotile doped in single trace element were performed using 1.302 g of commercial silica gel (H_2SiO_3 provided by ROTH) and 5.082 g of magnesium chloride hexahydrate ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ provided by ROTH) used without any treatment and mixed in 250 ml of 1M NaOH solution doped with one single trace element at various concentrations placed in a *Parr copper alloy* reactor (autoclave with internal volume of 0.5 L). The trace element concentrations experienced were 5, 20, 50, 100, 200 $\mu g\ g^{-1}$ for Li, Sb, Cs, B and As elements, and 500 and 1000 $\mu g\ g^{-1}$ in addition for As. This aqueous reactive system was immediately stirred using constant mechanical agitation (300 rpm) during the reaction. The aqueous system was then heated at 300 °C for 30 hours by using a heating jacket adapted to the reactor, following preliminary experiments on chrysotile syntheses.

At the end of each experiment, the autoclave was removed from the heating system and immersed in cold water. After water cooling at 30°C (about 15 minutes) the autoclave was disassembled, and the solid product was carefully recovered and separated by centrifugation (20 minutes at 11500 rpm), decanting the supernatant solutions. The solid product was washed two times by re-dispersion/centrifugation processes in order to remove soluble compounds (e.g. NaCl and Na_2CO_3) co-formed during synthesis and adsorbed trace elements. Finally, the solid product was dried 90°C for 48 hours and preserved in dry environment for further geochemical analyses and for further characterizations (TGA, N_2 adsorption isotherms, FESEM and TEM).

IV.B.2.b. Analytical Procedure

N₂ sorption isotherm:

N₂ sorption isotherms for several runs were performed using a Micrometrics ASAP 2010 system. The specific surface area for 100 mg of powdered samples was estimated by applying the Brunauer-Emmet-Teller (BET) equation in the $0.05 \leq P / P_0 \leq 0.35$ interval of relative pressure and by using 16.2 \AA^2 for cross-sectional area of molecular N₂. Additionally, the Barrett, Joyner, and Halenda (BJH) method (Barrett et al., 1951) that take into account the capillary condensation using the Kelvin equation was used for the determination of the pore size distribution.

FESEM and TEM observations

Micro-imaging was carried out on a Zeiss Ultra 55 Field emission gun scanning electron microscopy (FESEM) to evaluate the serpentine grain size and morphology. This enables a spatial resolution of approximately 1 nm at 15 kV. Solid samples were dispersed by ultrasonic treatment in absolute ethanol for at least 5mn in order to disaggregate the particles. One or two drops of dispersion were placed onto an aluminium support and coated with a thin film of platinum for SEM observation. Additionally, our samples were scattered for short times in ethanol in order to slip the aggregates without any additional treatment. An ethanol drop of the chrysotile suspension was deposited onto holey carbon foil supported on conventional copper micro-grids for further observations with JEOL 2100F Transmission Electron Microscope (TEM) operating at 200 kV, equipped with a field emission gun and a high-resolution pole piece achieving a point-to-point resolution of 1.8 Å. Chemical mapping was achieved combining the scanning module of the microscope (STEM) coupled with the EDS detector. To try and resolve trace elements, acquisitions were conducted for more than two hours. None of the investigated trace elements were detected by EDS in serpentine, but we were able to resolve the occurrence of oxyde precipitation concentrating high amount of these elements.

Thermogravimetric analyses (TGA)

TGA for experimental solid products were performed with a TGA/SDTA 851° Mettler Toledo instrument under the following conditions: sample mass of about 10 mg, platine crucible of 150 µl with a pinhole, heating rate of 10°C min⁻¹, and inert N₂

atmosphere of 50 ml min⁻¹. Sample mass loss and associated thermal effects were obtained by TGA/DTGA in a temperature range from 30 °C to 1200 °C with an accuracy of about ± 0.25 °C.

The melting points of three compounds (indium, aluminum and copper) obtained from the DTGA signals were used for the sample temperature calibration. Calcium oxalate was used for mass sample calibration. Weighting accuracy is 0.1 μ g, which correspond to 0.01 % for a 10 mg sample.

Trace element concentrations measurements

Li concentrations were determined at Laboratoire d'Hydrologie et de GÉochimie de Strasbourg (LHyGeS) by ICP-MS using a Thermo Finnigan X series II. Sb, As and Cs were determined by ICP-MS using an Agilent 7500ce at ISTERre laboratory. For Li, about 150 mg of sampled was crushed in an agate ring mill before acid digestion by HF and HNO₃. The complete analytical procedure is described in (Chauvel et al., 2011). The same procedure was applied for the determination of Sb, As and Cs concentration, but using 10 mg of sample instead. The precision and accuracy of the ICP-MS analyses were assessed by repeated analyses of three rock standards: serpentinite UBN, basalts BR-24 and BCR-2. Our results show good agreement between measured and certified values for these international references materials (Govindaraju, 1994; Jochum et al., 2005). To assess the accuracy of Li, Cs, Sb, As, we prepared three artificial standards with respectively a concentration in trace element of 50 ng g⁻¹, 10 ng g⁻¹ and 0.1 ng g⁻¹ respectively in a matrix of 1 μ g g⁻¹ in Si and Mg. Linear regression obtained on these three artificial standards have been used to separately calculate the concentration in doped chrysotiles. Standard deviations are in the following ranges; 0.2 to 1.5% for Li, As and from 0.2 to 1.2% for Sb and Cs. Detection limits are ≈ 50 ng g⁻¹ for Sb and Cs and ≈ 200 ng g⁻¹ for Li and As. The trace element concentrations in equilibrium fluids [(as)] were deduced from the content weighed for the starting solution and the concentration measured at the end of the experiment in experimental product [(ctl)].

B concentrations were determined at Laboratoire d'Hydrologie et de GÉochimie de Strasbourg (LHyGeS) by ICP-MS using a Thermo Finnigan X series II. Because rock acid digestion using HF leads to a significant B loss through the

formation of the volatile BF_3 compound, the classical procedure of rock acid digestion is precluded. Instead, about 50 mg of crushed sample are mixed in a Pt-Au crucible with about 250 mg of K_2CO_3 and heated at 950°C for 15 minutes. The fusion residue is dissolved using ultrapure water ($18.2 \text{ M}\Omega$) followed by 15 min. centrifugation at 4,000 rpm. The sample solutions were then analyzed for concentration without purification. Concentrations were determined using the ^{10}B ion beam because of the possible overlap of the large ^{12}C ion beam (inherited from the alkali fusion) at mass ^{11}B . The B calibration solutions were prepared using a K_2CO_3 solution representative of the sample chemical matrix. The entire protocol for treatment and measurements are described in Cividini et al., (2010) and Lemarchand et al., (2013). Repeated analyses of standard and sample solutions lead to a long-term analytical reproducibility of 5 % ($\pm 2\sigma$, $n = 15$).

IV.B.3. Results and Discussion

IV.B.3.a. Chrysotile textural properties

Specific surface area:

N_2 sorption isotherms measurements (Figure IV.2) for both undoped and doped chrysotile systematically suggest that they are mesoporous materials. because The pore size is always between between 2 and 50 nm with a median pore size comprise between 4 and 22 nm as determined by BJH method. Unlike undoped chrysotile ($S_{\text{BET}} \approx 184 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Lafay et al., 2013b), doped chrysotile presents non-negligible changes of calculated specific surface area (Figure IV.2b and Table IV.1). Li- and Sb-doped chrysotiles are characterized by a lower specific surface area S_{BET} ($125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectively for runs Li5 and Sb5).

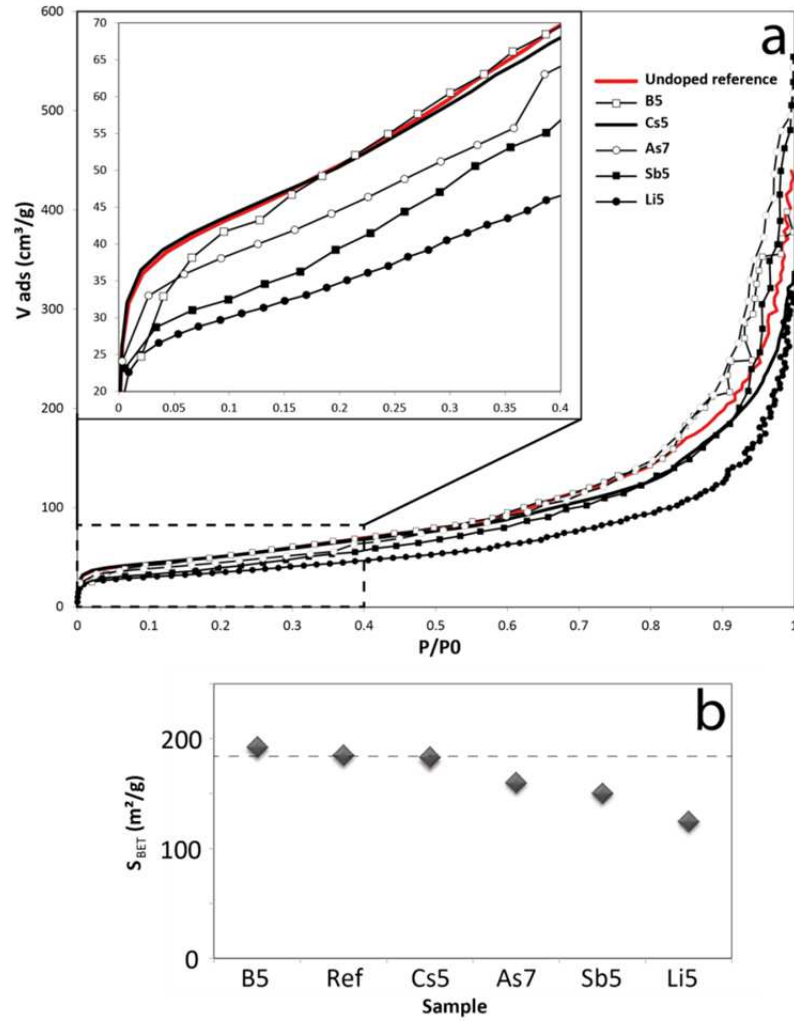


Figure IV.2 : a) N₂ adsorption isotherms for doped synthetic chrysotiles, focus on $0 < P/P_0 < 0.4$ range, undoped reference (Lafay et al., 2013b) is represented in red, note the steeper slope of the curve for B5 sample indicating higher specific surface area and b) calculated specific surface area (S_{BET}) deduced from these isotherms.

Conversely, B-doped chrysotile has slightly higher specific surface area ($S_{\text{BET}} = 196 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $191 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, B2 and B5 samples). The specific surface of As-doped chrysotile is comparable to that of reference chrysotile except for the highest As-doped sample (run As7) that has a lower specific surface area of $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. For Cs-doped samples, measured specific surface area are systematically similar to the S_{BET} of the undoped chrysotile reference.

Whatever the experiment, the hysteresis loop between sorption and desorption branches did not close completely until the relative pressure P/P_0 had returned to 0.2 indicating a broad distribution of the pore size. This observation was confirmed by calculation from N₂ desorption branch with BJH model indicating that all samples

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

are characterized by a broad distribution of the pore size (Table IV.1). Yet, no clear relationship was observed for the trace elements considered here.

Table IV.1 : Specific surface area, cumulative pore volume, and median pore size for experimental products.

Sample	S_{BET}	pore volume	median pore size
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	nm
Ref	184.8	0.64	21.6
Li2	160.2	0.38	15.8
Li5	124.8	0.47	19.6
Cs2	177.7	0.47	16.7
Cs5	181.8	0.46	16.3
As2	186.6	0.59	16.0
As5	194.1	0.67	9.1
As7	160.1	0.79	17.6
B2	196.3	0.42	4.4
B5	191.6	0.60	13.5
Sb2	185.4	1.04	21.8
Sb5	150.2	0.78	21.6

Crystal morphology:

FESEM and TEM observations show that each trace element have different effects on the morphology of chrysotile. FESEM-based measurements indicate that typical size for undoped chrysotile nanotubes synthesized in our system were ≈ 15.45 nm in width (Table IV.2) with variable length from 100 nm to 800 nm.

It has been reported in literature that the presence of seed or dissolved minor elements (e.g. Fe, Ni, Co) can affect the growth of chrysotile and induce crystallographic perturbation. This may occur via sorption and/or incorporation of impurities within the surfaces thereby, modifying the growth processes (Bloise et al., 2009a, 2010) by inhibiting or promoting mineral growth along different crystallographic orientations.

The presence of impurities can also lead to the formation of clusters and then affect phase stability as well as reaction kinetics for nanoparticles formation. Consequently, chrysotile fibers synthesized in presence of minor elements feature various complex morphology (cylinder in cylinder, cone-in-cone and other, Foresti et

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

al., 2005; McDonald et al., 2009). Moreover we suggest that cationic substitutions affect structure of chrysotile.

Table IV.2 : Summary of minimum (min), maximum (max) and average width of nanotubes and observed morphologies for different runs; c-in-c for cylinder-in-cylinder.

Run.	nanotube width (nm)			morphology
	size min	size max	average size	
REF	9.4	21.9	15.15	fiber
Cs5	9.5	27	15.45	fiber
B5	9.8	31.8	15.44	fiber
Li5	11	92.8	23.9	c-in-c>fiber>flat
Sb5	8.8	51.3	24.9	c-in-c>fiber>flat
As7	10.1	45.8	19.8	fiber>c-in-c

Here, we stress that small amount of trace element induces perturbations on chrysotile growth and result in of complex chrysotile morphologies. Figure IV.3 and Table IV.2 reports repartition of different nanoparticles width for the most FME-doped chrysotiles syntheses and width parameters analyzing a minimum of 200 fibers for each synthesis on several TEM micrographs and complementary FESEM micrographs. We clearly see that Cs and B does not affect particles width distribution contrary to Li, Sb and As, to a lesser extent which favor the formation of >20 nm width cylinder in cylinder nanotubes (Figure IV.3).

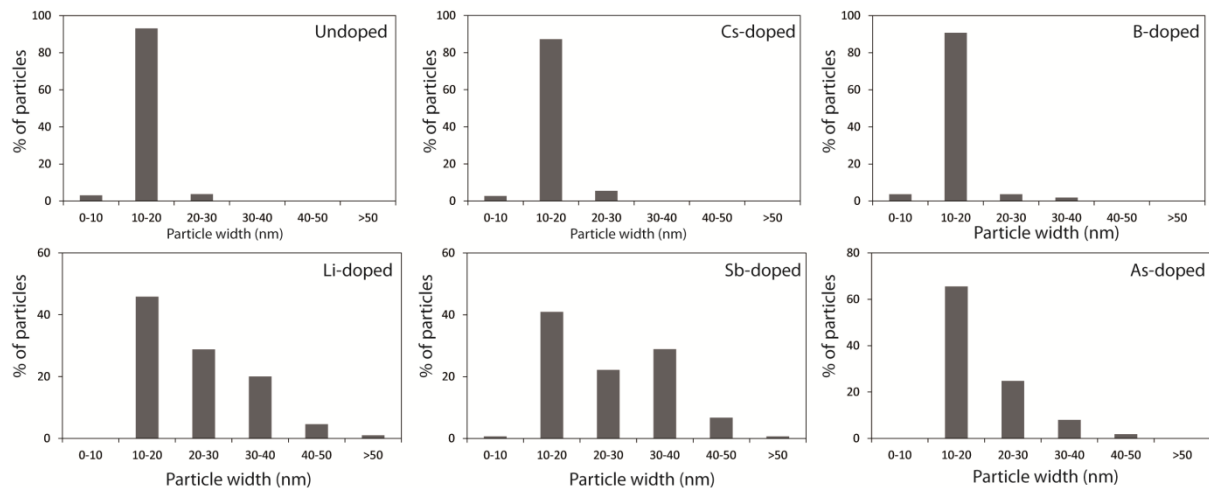


Figure IV.3: Histograms representing the frequency of particles outer diameter (in nm) in undoped synthetic chrysotile run and from most trace-element-doped runs: runs Cs5, B5, Li5, Sb5 and As7.

Comared to undoped chrysotile (Figure IV.4a), heterogeneous particles were observed for Li-, Sb-, and As-doped chrysotile experiments (Figure IV.4b, c and d) In

detail, we observed an assemblage dominated by stocky sub-micrometric nanotubes with cylinder-in-cylinder morphology mixed with single thin nanotubes and small proportion of specific flat serpentine type lizardite with edge curved flakes morphology (Figure IV.4d and Figure IV.5) for Li- and Sb- doped experiments. Li doped chrysotiles present some defect linked to degradation during samples preparation and/or alteration under the beam. As-doped experiments are dominated by fibers (≈ 15 nm in width) mixed with cylinder in cylinder nanotubes that doesn't exceed 46 nm in width (Table IV.2). Typical nanotube widths observed by TEM correspond to successive 12-16 nm, 17-22 nm, 30-35 nm and 42-50 nm and exceptional >50 nm width cylinder in cylinder imbrication. Hence, we measured a higher chrysotile nanotubes average width for Li-, Sb-, and As-doped experiments (Table IV.2).

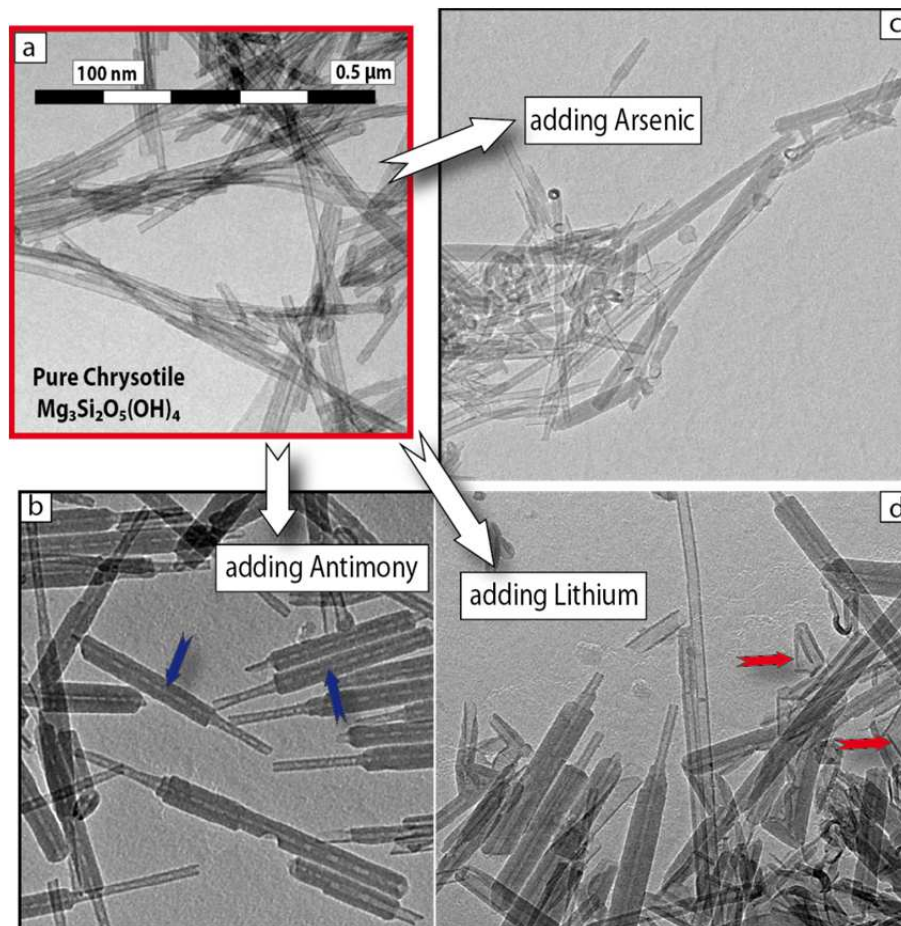


Figure IV.4 : Transmission electron micrograph of undoped synthetic chrysotile (a) compared to (b) Li-doped chrysotile (Li5), (c) As-doped chrysotile (As7) and (d) Sb-doped chrysotile (Sb5) and flat serpentine (indicated by red arrow). Blue arrows indicate nanotubes characterized by discontinuous core channel.

The large varieties of nanotubes observed and the presence of flat serpentine reflect the strong effect of trace elements on chrysotile nucleation and growth inducing the formation of a heterogeneous material compare to undoped chrysotile. Nevertheless, no nanotubes with diameters greater than 100 nm with polygonal structure (Baronnet and Devouard, 1996) were observed. Moreover, proto-chrysotile and cone-in-cone morphologies were not observed in these experiments (all with reaction duration of 30 hours). However, proto-chrysotile was clearly observed before 2 hours of reaction in our previous study (Lafay et al. 2013), dealing on the nucleation and growth processes of chrysotile.

We note that nanoscale observations are in good agreement with macroscopic results (S_{BET}). Li-doped, Sb-doped and highest As-doped chrysotile samples display a higher proportion of thick particles resulting in a lower specific surface area (Figure IV.2). Moreover, the observation of flat-serpentine after 30 hours of reaction suggest that sequestration of Li (Figure IV.5a) and Sb (Figure IV.5b) and, to a lesser extent, As by chrysotile clearly affects the crystallization of serpentine with flat structures. In other words, our results suggest that Li, Sb and As stimulate the growth of nanotubes normaly to elongation axis.

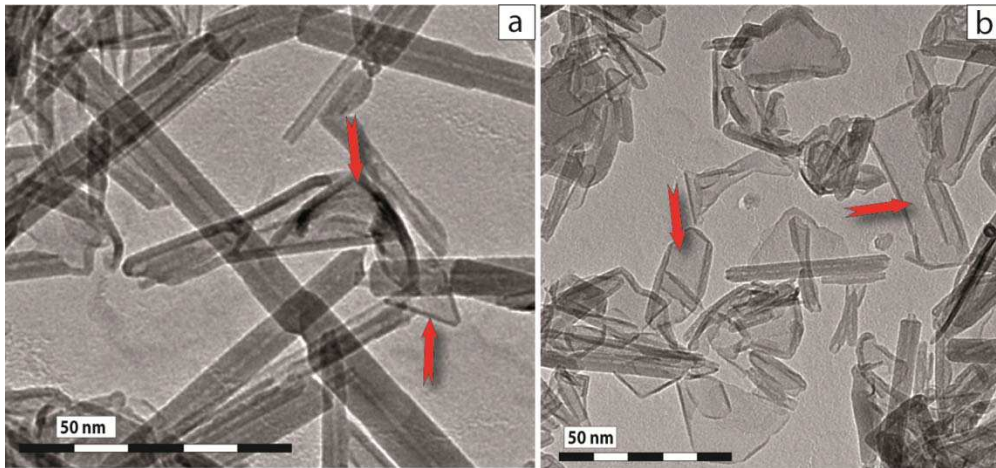


Figure IV.5 : Transmission electron micrograph of synthetic chrysotile and flat serpentine (indicated by arrow), a) Li-doped chrysotile (Li5) and b) Sb-doped chrysotile (Sb5).

Cs has no visible effect on the morphology of synthetic chrysotile particles (Figure IV.6a). We therefore suspect that Cs has no effect on chrysotile nucleation and growth processes. This leads to similar SBET and crystal width for Cs-doped experiments and the undoped chrysotile reference (Table IV.2).

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

In another way, low B concentrations ($[(\text{ctl})] \approx 20 \mu\text{g g}^{-1}$ and $[(\text{aq})] \approx 50 \mu\text{g g}^{-1}$) promotes the growth of chrysotile perpendicular to c axis and thus the formation of longer (up to $3 \mu\text{m}$) fibrous chrysotiles with classical 15 nm thickness (Figure IV.7b and Table IV.2) (unlike Li, Sb and As which promote mineral growth perpendicular to elongation axis). Occasionally, larger 30 nm wide nanotubes have been observed (Figure IV.6b). Yet we did not notice thick fibers as in the case of Li-doped experiments (Figure IV.6c).

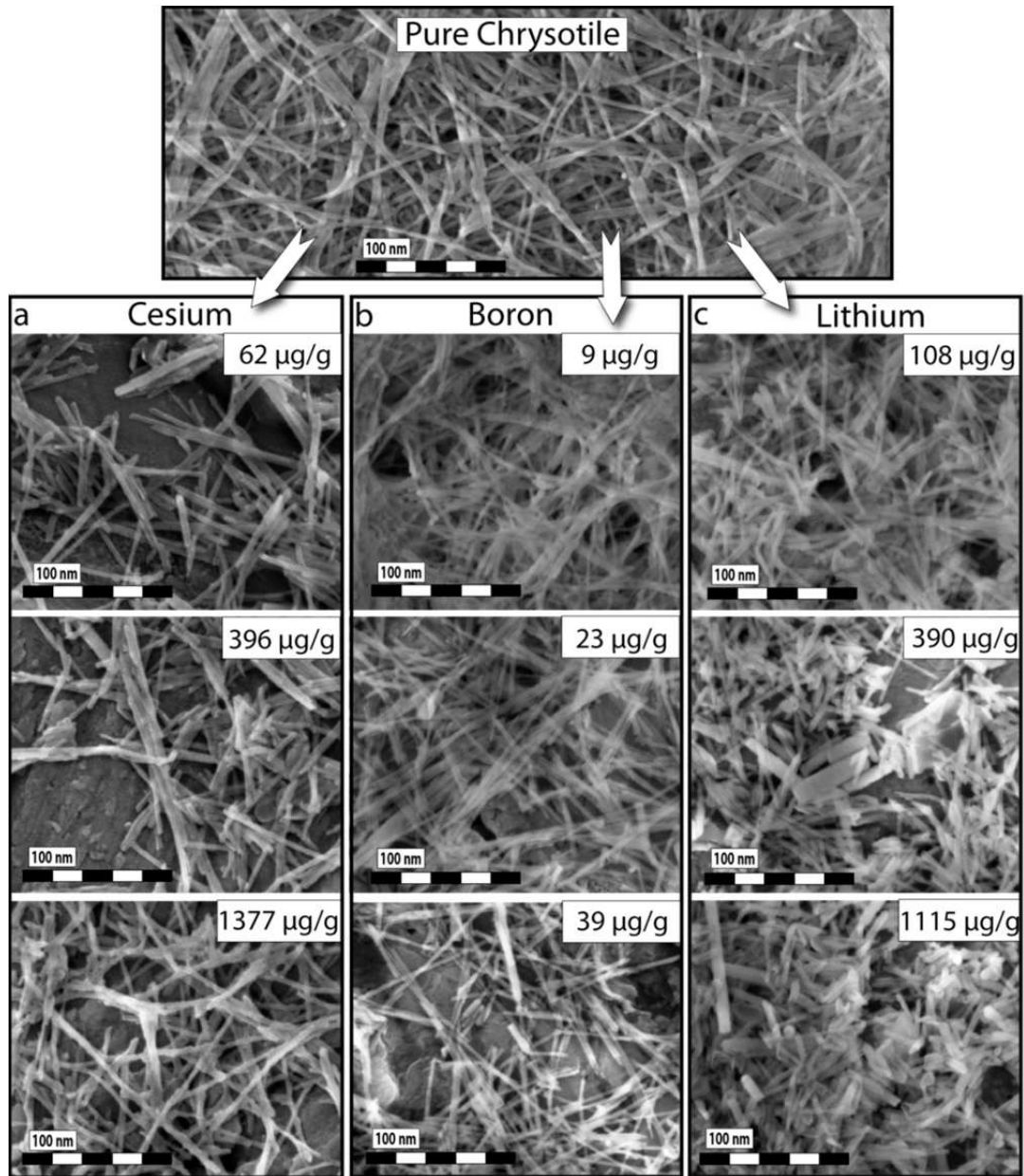


Figure IV.6 : Scanning electron microscope imaging of undoped synthetic chrysotile, and with samples respectively doped from top to bottom with a) 62, 396 and $1377 \mu\text{g g}^{-1}$ of cesium (Cs1, Cs3, Cs5), b) 9, 23, 39 $\mu\text{g g}^{-1}$ of boron (B1, B3, B4) and c) 108, 390 and $1115 \mu\text{g g}^{-1}$ of lithium (Li2, Li3, Li5). Note the transition from homogeneous nanotubes to stockier particles in presence of lithium, and the evolution to

longer particles despite a very low boron concentration. Cesium has no influence on the size and morphologies of synthetic chrysotile.

The formation of thin micrometric-fibers is in adequation with a specific surface area close to the surface area of undoped-chrysotile where nanotubes length never exceeds 1 μm . As reported in Table IV.1 the median pore size deduced from BJH method has decreased for B-doped sample (13.5 nm) with respect to undoped reference (21.6 nm, for chrysotile synthesized in absence of foreign ions). This textural change can explain a slight increase of specific surface area.

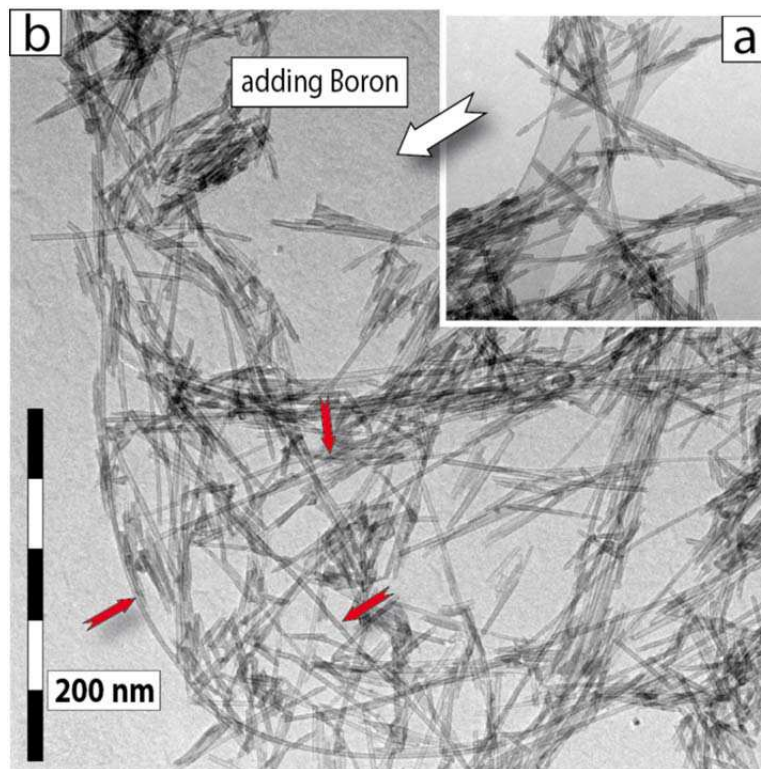


Figure IV.7 : Transmission electron micrograph of synthetic chrysotile, a) undoped chrysotile and b) B-doped chrysotile (B5), micrometric fibrous chrysotiles are indicated by arrows.

Trace element sequestration, even in low concentration, significantly affects textural properties of synthetic chrysotile nanotubes. Macroscopic observations (specific surface area, Figure IV.2) are consistent with nano- and microscopic observations (morphology, Figure IV.4, Figure IV.5, Figure IV.6 and Figure IV.7). We have no clear information concerning the mechanism of trace element sequestration during chrysotile formation. Nevertheless considering that all our samples were carefully washed, we rejected adsorption as a possible explanation. The SEM mapping (Figure IV.8) revealed a homogeneous distribution of Sb in serpentine. This suggests a simple incorporation and/or substitution of trace elements within

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

interlayers. Respective Mg and Si substitutions can be evoked for Sb and As or Li due to the similar ionic radius (54 pm for Si, 86 pm for Mg, 60-72 pm for As and 74-90 pm for Sb, Shannon, (1976)). Moreover it has been shown that octahedral Li-Mg substitution can occur for other clays mineral (e.g. smectite, Decarreau et al., 2012). The hollow center of the nanotubes could also act as an ideal trapping location (Wunder et al., 2010) for elements with large atomic radius (in our case, Li and Cs).

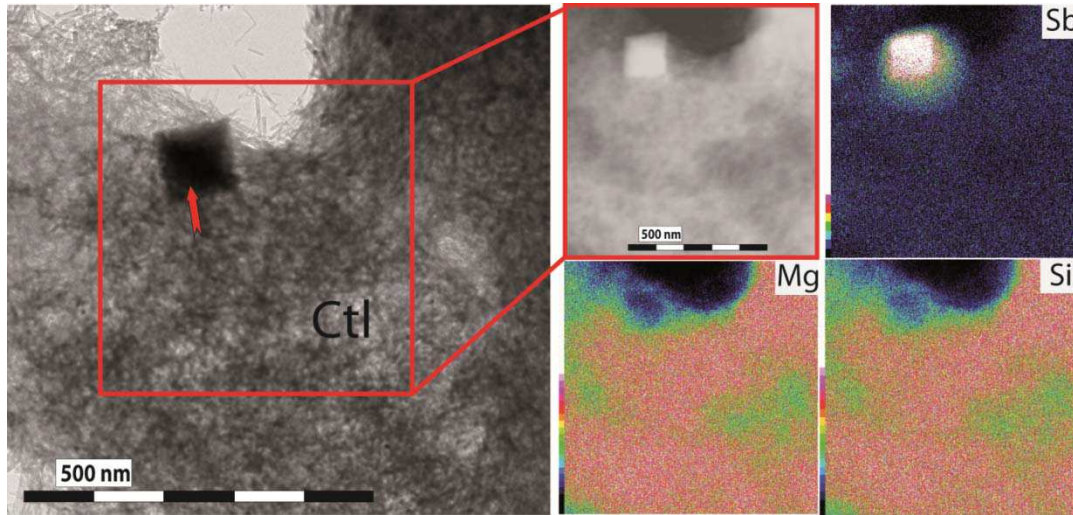


Figure IV.8: Example of transmission electron micrographs and SEM mapping for Sb, Mg and Si element for run Sb5. The presence of Sb-rich impurity is indicated by arrow

Thermal analyses of chrysotile:

All TGA curves for trace-element-doped samples performed from 30 to 1200°C are characterized by a continuous weight loss from 400 to 700°C of about 12 wt% due to chrysotile déshydroxylation (Lafay et al., 2013b). Despite the low trace element concentrations, some TG changes are observed. For As-, Li- and B-doped chrysotile, the endothermic peak decomposition is shifted to lower temperature (600°C) compare to undoped chrysotile (607°C, Table IV.3 and Figure IV.9).

Table IV.3: Differential thermal analyses results for synthetic chrysotile nanotubes.

Run.	DTA pic (°C)	
	Endo	Exo
REF	606.7	827
As7	599.7	823
B5	599.7	815.7
Li5	600.3	817.7
Cs5	609	816.3
Sb5	611	823

Cationic-substitution of dopant and/or the presence of trace element as impurity could explain this shift as it was reported that major and minor elements substitutions (e.g. Fe, Ni, Co, Bloise et al., 2009b; Foresti et al., 2005) and the presence of seed induce systematically a shift of endothermic peak for chrysotile destabilization to lower temperature with respect to pure material. Following these results, we suggest that the thermal shifts observed here could be related to the presence of trace elements “impurities” in the system (at concentrations ranging from 65 to 2650 $\mu\text{g g}^{-1}$ for the most doped experiments). Moreover, Sb-bearing impurities were detected by TEM. In the same way, lizardite crystals made of brucitic layers are characterized by lower dehydroxylation temperatures compare to chrysotile (Titulaer et al., 1993), indeed, the formation of flatten serpentine (Figure IV.5) for As- and Li-doped synthesis is consistent with a shift towards a lower dehydroxylation temperature.

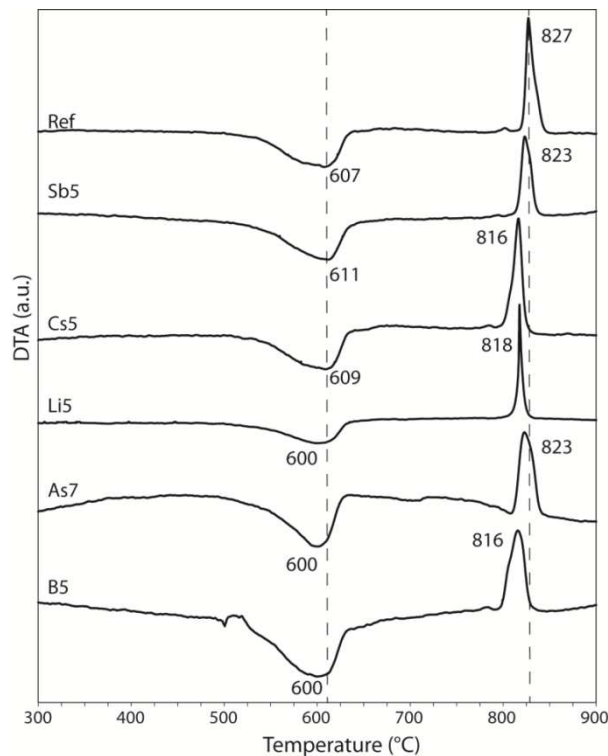


Figure IV.9 : DTA curves for undoped (Ref) and highest trace-element-doped experiments.

Sb-doped chrysotile thermal analysis displays a slight shift to higher temperature (611°C). This perturbation of DTA signal might be a consequence of the presence of a large proportion of wide cylinder-in-cylinder particles compare to pure

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

chrysotile. Finally, the DTA curve of Cs-doped chrysotile (609 °C) is similar to that of Sb-doped experiments.

For all samples the exothermic peak related the crystallization of forsterite (Cattaneo et al., 2003) is systematically shifted to lower temperature. This thermal effect could be due to the presence of the trace elements as impurities that affect the forsterite re-crystallization.

IV.B.3.b. Partitioning of trace elements

Trace elements in fluids and solid experimental products have been analyzed by ICP-MS for all the hydrothermal syntheses (Figure IV.9 and Table IV.4).

Table IV.4 : Li, B, Cs, Sb and As contents of experimental solid phases [(Ctl)] and solutions [(aq)] for the 30 hours chrysotile syntheses and corresponding partitioning coefficient calculated between chrysotile and solution.

Sample	Chrysotile synthesis content ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Solution content ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Partition coeff.
	Li	B	Cs	Sb	As	initial	Li	B	Cs	Sb	As	(*)
Li1	21.6	-	-	-	-	5.1	5.7	-	-	-	-	3.77
Li2	108	-	-	-	-	20.0	12.2	-	-	-	-	8.84
Li3	251	-	-	-	-	49.5	47.2	-	-	-	-	5.33
Li4	389	-	-	-	-	99.9	102.3	-	-	-	-	3.81
Li5	1115	-	-	-	-	201.3	189.0	-	-	-	-	5.90
B1	-	9.3	-	-	-	5.1	-	5.0	-	-	-	1.86
B2	-	13.1	-	-	-	19.3	-	19.1	-	-	-	0.68
B3	-	23.2	-	-	-	49.7	-	49.5	-	-	-	0.47
B4	-	38.8	-	-	-	98.9	-	98.5	-	-	-	0.39
B5	-	65.6	-	-	-	200.2	-	199.6	-	-	-	0.33
Cs1	-	-	61.7	-	-	5.1	-	-	4.6	-	-	13.53
Cs2	-	-	156.3	-	-	20.3	-	-	18.8	-	-	8.30
Cs3	-	-	396.9	-	-	50.2	-	-	46.5	-	-	8.53
Cs4	-	-	750.4	-	-	100.2	-	-	93.3	-	-	8.04
Cs5	-	-	1377.0	-	-	198.8	-	-	186.2	-	-	7.39
Sb1	-	-	-	24.0	-	5.6	-	-	-	5.4	-	4.45
Sb2	-	-	-	102.0	-	20.3	-	-	-	19.3	-	5.27
Sb3	-	-	-	238.8	-	51.8	-	-	-	49.6	-	4.81
Sb4	-	-	-	1714.2	-	111.7	-	-	-	96.0	-	17.86
Sb5	-	-	-	2654.3	-	213.5	-	-	-	189.2	-	14.03
As1	-	-	-	-	22.4	5.2	-	-	-	-	5.0	4.46
As2	-	-	-	-	43.1	20.0	-	-	-	-	19.5	2.21
As3	-	-	-	-	133.9	50.0	-	-	-	-	48.7	2.75
As4	-	-	-	-	273.6	99.6	-	-	-	-	97.1	2.82
As5	-	-	-	-	499.4	199.9	-	-	-	-	195.4	2.56
As6	-	-	-	-	579.8	508.1	-	-	-	-	503.0	1.15

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

As7	-	-	-	-	1527.2	1011.4	-	-	-	-	998.0	1.53
-----	---	---	---	---	--------	--------	---	---	---	---	-------	------

(*) Partition coefficient = $[(\text{Ctl})]/[(\text{aq})]$

Trace element concentrations in bulk serpentine vary largely depending of the element considered: 20-1115 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Li, 9 -65 $\mu\text{g g}^{-1}$ for B, 60- 1400 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Cs, 20-2650 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Sb and 20-1530 $\mu\text{g g}^{-1}$ for As.

In chemical system, the amount of ions or molecules removed from solution at equilibrium $[(\text{ctl})]$ depends of the equilibrium concentration in fluid $[(\text{aq})]$. Several empirical or mechanistic models (e.g. Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, and others) can be used to correlate and describe the removal of ions processes. These removal models include all mechanisms of adsorption, substitution or co-precipitation during mineral precipitation from aqueous solution. Herein, the partitioning of trace element in our system can be expressed as: $[(\text{ctl})] = f[(\text{aq})]$.

From experimental data, we modeled sequestration isotherm (Figure IV.10) for each trace element by using Langmuir equation.

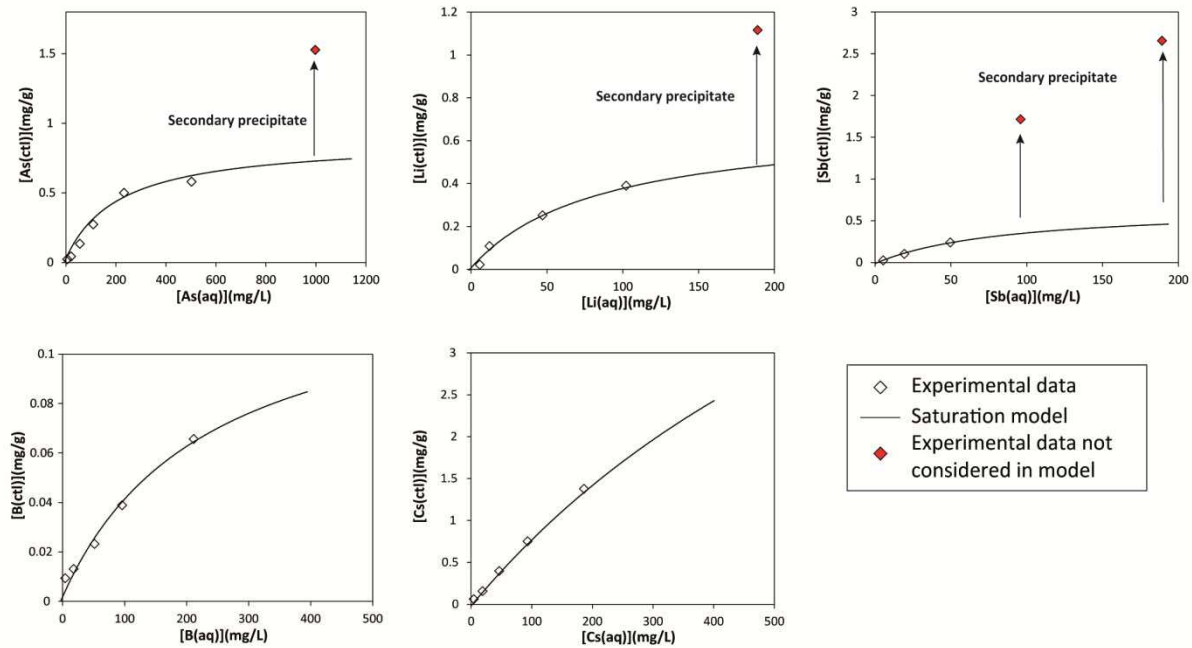


Figure IV.10: Trace element concentration in synthetic chrysotile $[(\text{ctl})]$ after 30 hours of reaction at 300 °C as a function of trace element concentration in calculated equilibrium solution $[(\text{aq})]$ and corresponding one site saturation model calculated.

This model is widely used to calculate the potential of one mineral to remove on element/molecule in solution (e.g. Montes-Hernandez et al., 2009). In our system, Langmuir equation can be expressed:

$$\approx 153 \approx$$

$$[(\text{ctl})] = \frac{[(\text{ctl})]_{\max} K_L [(\text{aq})]}{1 + K_L [(\text{aq})]} \quad (28)$$

where $[(\text{ctl})]_{\max}$ is the maximum amount of trace element removed to reach the saturation state $[\text{mg g}^{-1}]$ and K_L is the Langmuir coefficient. $K_L [(\text{aq})]$ can be interpreted as the equilibrium trace-element removal coefficient in $[\text{L.mg}^{-1}]$ and expressed:

$$K_L = \frac{K_D}{[(\text{ctl})]_{\max}} \quad (29)$$

This allowed us to calculate K_D $[\text{L g}^{-1}$ or $\text{ml g}^{-1}]$ which is the liquid-solid distribution coefficient:

$$K_D = K_L * [(\text{ctl})]_{\max} \quad (30)$$

This physicochemical parameter is widely used to determine geochemical element-transfer. The K_D and $[(\text{ctl})]_{\max}$ were obtained by fitting our experiments with a nonlinear regression by least squares method (Table IV.5).

Table IV.5 : Partition parameters for calculation of trace-element removal isotherms by using Eq. (30).

Element	K_D	$[(\text{ctl})]_{\max}$
	ml g^{-1}	mg g^{-1}
Li	8.46	0.705
B	0.58	0.135
Cs	8.86	8.3
As	4.09	0.9
Sb	7.33	0.660

The removal processes are more intricate for the As-, Li- and Sb-doped experiments in the range of concentration experienced. The one site saturation models proposed by Langmuir isotherms are not sufficient to fit the experimental data over the whole concentration range. The effect of secondary removal processes is not considered. In our experiments we observed that highly At the highest concentrations, As-, Li- or Sb-doped samples displayed higher measured concentrations than those predicted $[(\text{Ctl})_{\max}]$ using Langmuir model based on lower concentrations syntheses (Figure IV.10). These drifts could be explained by secondary micro-phases precipitation due to trace element supersaturation concentration in solution. This assumption was independently confirmed by microscopic observations

(TEM) on highly Sb-doped sample (Sb5) that shows the presence of Sb-rich microphases (Figure IV.8). Despite the precipitation of secondary phases, SEM mapping indicates that Sb is homogeneously distributed in chrysotile, suggesting a substantial Sb sequestration of by chrysotile.

For these reasons, only low concentrated samples were considered for Langmuir model calculation, whereas high concentrated samples, out of the trend (runs Li5, Sb4, Sb5 and As7), were not used to calculate trace-element removal isotherms (Figure IV.10).

Results are strongly different depending of the considered trace element. Calculated $[(\text{ctl})]_{\text{max}}$ and K_D are respectively of 0.135 mg g^{-1} and 0.58 ml g^{-1} for B, 0.705 mg g^{-1} and 8.46 ml g^{-1} for Li, 0.9 mg g^{-1} and 4.09 ml g^{-1} for As, 8.3 mg g^{-1} and 8.86 ml g^{-1} for Cs and 0.660 mg g^{-1} and 7.33 ml g^{-1} for Sb (Table IV.5). The result for boron is particularly surprising as it is known that this element is relatively abundant ($10\text{-}100 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ e.g. Vils et al., (2008)) in natural abyssal serpentinites (Vils et al., 2009) forming after alteration of peridotite reacting with seawater and/or hydrothermal fluids ($\approx 5 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ of B) (Charlou et al., 2002). This could be due to the particular High pH conditions.

From our TEM analyses, we noticed that undoped chrysotile is characterized by the absence of contrast in the core of the nanotubes (Figure IV.4a and Figure IV.7a). This is also the case for Cs-, Li, As- and B- doped chrysotiles. It is also the case for Cs-, Li, As- and B- doped chrysotiles. These observations suggest that the core channels of nanotubes are empty. On the other hand, Sb-doped nanotubes are characterized by discontinuous channel cores (Figure IV.4b) highlighting a density contrast. We therefore suspect that Sb is trapped into chrysotile individual nanotubes and cylinder-in-cylinder nanotubes core cavities.

IV.B.4. Conclusion

The influence of single fluid mobile element on chrysotile textural properties has been measured from macroscopic (N_2 sorption isotherms) to nanometer scale (TEM, FESEM). Variation of particle size and morphology of crystal faces were determined as a function of the trace elements considered and/or trace element

contents in the synthetic chrysotile. Compared to our reference, Sb, As and particularly Li favor the formation of wider chrysotile particles with typical cylinder in cylinder morphology up to 50 nm in width, leading to a lower specific surface area. These particles co-precipitate with flat edge curved serpentines. Despite a low solid-solution partition coefficient ($K_D = 0.58 \text{ ml g}^{-1}$), B sequestration favors the formation of longer nanotubes with an average width similar to undoped chrysotile (14 nm). Cs has not effect on chrysotile textural properties.

On the other hand, the solid-liquid partition coefficient of Li, B, As, Sb and Cs were determined by using a single saturation site model (Langmuir equation). These new data have been obtained at 300°C in alkaline hydrothermal conditions. The results vary from 0.58 for B to 8.86 ml g⁻¹ for Cs.

These results have great implications to improve the understanding of the role of trace elements on the serpentinization processes from oceanic ridges to subduction environments. This study also presents some interesting outcomes for societal applications such as asbestos reactivity or CO₂ sequestration. For instance, it means that during the serpentinization process, the partitioning differs from one element the other. This has to be considered for volatile elements recycling in subduction zones. Moreover, boron could be used to favor/stimulate the growth of nanotubes along the c-axis. This surprising behavior is contrary to classic growth inhibition in chrysotile minerals. **Acknowledgements**

The authors are grateful to the French National Center for Scientific Research (CNRS) and University Joseph Fourier (UJF) in Grenoble for providing the financial support. R. Lafay was supported by a Ph.D grant from French education ministry. The authors are grateful to O. Vidal, who allowed the use of sophisticated autoclave to perform various experiments and to C. Chauvel and C. Poggi for their help concerning ICP-MS measurements and data treatment.

CHAPITRE V. Séquestration des éléments mobiles durant l'altération d'olivine

V.A. Objectifs

Le but de cette étude est de caractériser la séquestration des éléments mobiles durant la serpentinisation de l'olivine San Carlos. Dans le détail, cela consiste à suivre le partitionnement de chaque élément entre le fluide et le produit de réaction en fonction de l'avancement de la réaction et la distribution de ces éléments dans le produit de réaction en proposant un mécanisme de piégeage.

Au vu des résultats obtenus dans la partie I (cinétique et phases produites) dans le système « altération », nous avons décidé d'utiliser la fraction de grains de 30-56 μm et un fluide chargé en ions hydroxyle (Chapitre III.A) pour tester le piégeage des éléments mobiles. Cette fraction de grains relativement grande favorisera l'observation de la distribution des éléments durant le remplacement progressif de l'olivine par la serpentine et la brucite. Toutefois, plusieurs tests ont été réalisés sur des fractions de grains différentes afin de caractériser l'effet de la taille des grains sur le partitionnement de certains éléments mobiles.

Le système expérimental sera donc le même que celui présenté dans le Chapitre III et toutes les expériences seront réalisées à 200 °C avec un rapport fluide/olivine de 15, pour des temps de réaction de 3 jours à 3 mois. Le fluide utilisé sera dopé en un élément (As, Sb, Li, B ou Cs) à une concentration fixe de 200 $\mu\text{g g}^{-1}$. Nous nous sommes focalisé sur les analyses chimiques de la phase solide réalisées par ICP-MS. Nous serons capables d'évaluer le partitionnement relatif de chaque élément mobile entre la phase fluide et la phase solide à un instant donné de la réaction. La Figure V.1 illustre notre démarche expérimentale pour cette étude.

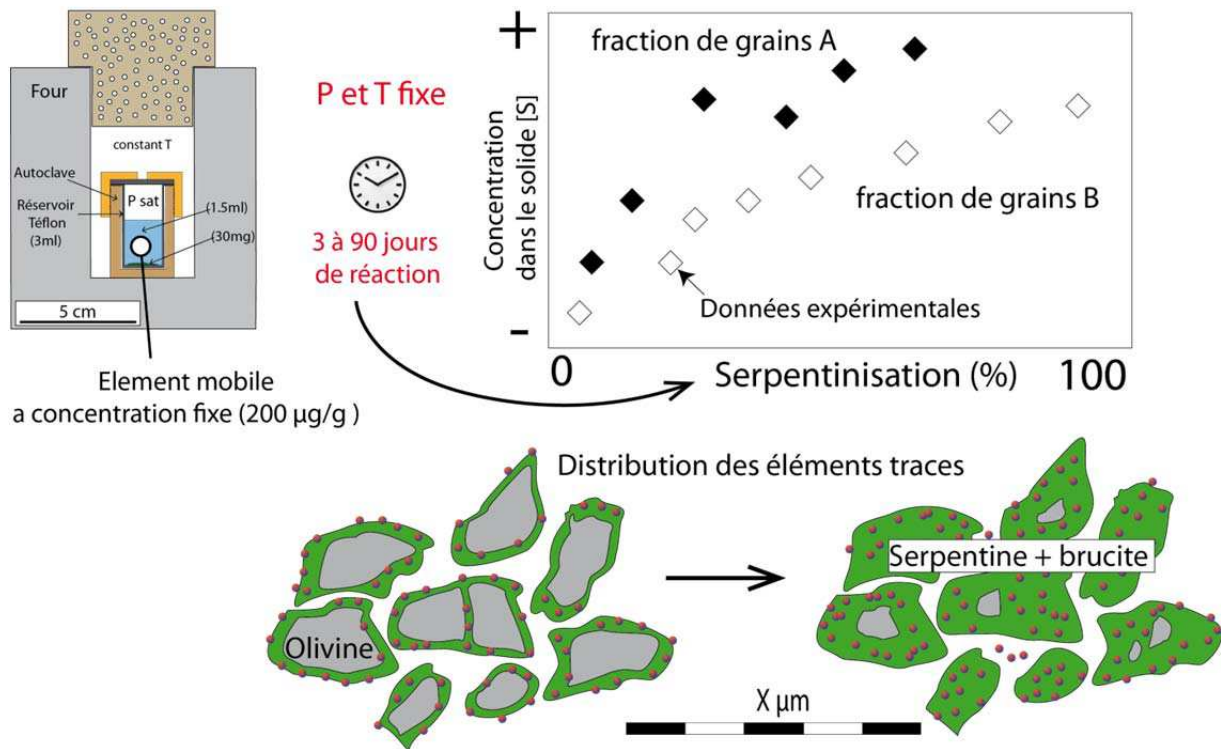


Figure V.1 : Représentation conceptuelle de la démarche adoptée dans ce chapitre, reprenant le protocole d'altération décrit chapitre III en ajoutant un élément mobile en solution à une concentration initiale de 200 µg g⁻¹. La concentration dans le solide [S] est mesurée par ICP-MS puis représentée en fonction de l'avancement de la réaction de serpentinisation. En parallèle la nature des phases produites est caractérisée par les moyens conventionnels (XRPD, MEB-FEG, FTIR) et la distribution des éléments traces dans le produit de réaction est faite par analyse microsonde.

Les résultats sur le partitionnement des éléments mobiles durant l'altération de l'olivine sont présentés sous la forme d'un article prêt pour une soumission dans le journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Les expériences sur la séquestration des éléments mobiles n'ont pas été réalisées dans le système caractérisé par un fluide alcalin chargé en ions carbonates.

L'objectif final étant de déterminer où vont se localiser les éléments traces dans le produit de synthèse nous avons eu recours à la spectroscopie d'absorption des rayons X qui permet d'avoir une information sur l'environnement atomique d'un élément ciblé. Cette méthode n'a pu être réalisée que sur les éléments As et Sb en raison de la gamme d'énergie sondable et les résultats sont présentés en toute fin de la partie II.

V.B. Article: Sequestration of Fluid-Mobile Elements during experimental serpentinization of olivine under high alkaline hydrothermal conditions

Romain LAFAY ^{1*}, German MONTES-HERNANDEZ ¹, Emilie JANOTS¹, Anne-Line AUZENDE², Rodica CHIRIAC³, LEMARCHAND DAMIEN⁴, ANTOINE GEHIN¹

¹ Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), UJF-CNRS, F-38041, Grenoble, Cedex 9, France

² Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC), CNRS UPMC IPGP, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

³ Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

⁴ Laboratoire d'Hydrologie et de GÉochimie de Strasbourg (LHyGeS), UMR7517 CNRS, Strasbourg, Cedex, France.

Article en préparation pour soumission dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Abstract

Sequestration of fluid-mobile-element (FME: Li, Sb, B, Cs and As) during olivine San Carlos alteration have been investigated experimentally. For that purpose, serpentinisation reactions were experienced at 200 °C, saturated vapour pressure ($\approx 16\text{bar}$) and starting from several olivine grain size ($< 30\text{ }\mu\text{m}$, $30\text{-}56\text{ }\mu\text{m}$ and $56\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$). High-hydroxyl-alkaline fluid doped in $200\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ of single Li, Sb, B, Cs or As element was used and we choose a fluid/solid weigh ratio of 15. Under investigated conditions, serpentinization is very fast and we revealed that FME partitioning and behavior during olivine serpentinization are strongly different depending of the element considered. Multiple analytic characterizations (XRPD, FTIR, TGA, EMP, Mössbauer, ICP-MS, FESEM and TEM) allows us to precisely determine the reaction kinetic/mechanism depending of the grain size and the FME, and to characterize the sequestration of each trace element during olivine replacement by by chrysotile co-precipitating with polygonal serpentine and brucite. Experimental data were fitted by using a kinetic pseudo-second-order model and we highlight that Li acts as a catalyst inducing a reaction kinetic 2.7 times faster than for experiments in presence of other fluid-mobile-elements. Bulk solid ICP-MS measurements and EMP mapping allow to determine FME partitioning as a function of reaction advancement and distribution of Sb and As in experimental product. We indicate that FME partitioning is strongly dependent of initial starting grain size and that sequestration mechanism is probably controlled by sorption mechanism. Moreover from Mössbauer measurements we highlight that an important part of Fe is oxidized during olivine alteration and that redox conditions change in experimental system plays an important role on the sequestration of Sb. This implies the precipitation of Sb-bearing and microphases. These experimental results enable us to better know the fate of FME during olivine alteration under hydrothermal conditions. This is of great interest to understand the cycle of these efficient geochemical tracers of fluid-rock interaction.

Keywords: *Fluid-mobile element; Sequestration; Serpentinization; Chrysotile;*

V.B.1. Introduction

Serpentinization is an alteration reaction occurring at ocean seafloor especially at slow-spreading ridges. This reaction is the result of interaction between seawater or hydrothermal fluids with ultramafic rock and leads to the formation of serpentinites (Carlson, 2001; Mével, 2003). Thus, ocean seafloor is widely represented by serpentinites (up to 25 %). In the last decade, the number of studies investing trace element geochemistry of ocean seafloor serpentinites has considerably increased (Kodolányi et al., 2012; Pabst et al., 2011; Paulick et al., 2006; Vils et al., 2009). With respect to primary minerals (olivine and pyroxene), serpentinites from ocean lithosphere are characterized by high enrichment in several trace elements up to several orders of magnitude especially in B, Sb, As, Li Cs, Pb, Sr and Cl compared to elements with similar compatibility during partial melting (Agranier et al., 2007; Lee et al., 2008; Paulick et al., 2006). These particular elements are qualified as fluid-mobile elements (FME). If the enrichment is not surprising for elements like Sr, Cl and B that are abundant in seawater, the enrichments in Cs, Sb and As are more complex to interpret.

Serpentinites appear as the main carrier of FME in the hydrated oceanic lithosphere (Bonatti et al., 1984; Vils et al., 2008), and control the FME transfer from oceanic ridges to depth (up to 200 km) in subduction environment (Deschamps et al., 2011, 2012; Hattori et Guillot, 2007; Kodolanyi et Pettke, 2011; Kodolányi et al., 2012). Indeed with increasing metamorphism conditions in the subducted lithosphere, FME are mobilized by recrystallization during dissolution/precipitation processes, serpentine phase, transition (e.g. lizardite to antigorite, Lafay et al., 2013a; Philippot et al., 2007; Vils et al., 2011), and/or serpentine partial dehydration (Philippot et al., 2007; Scambelluri and Philippot, 2001; Scambelluri, et al., 2004; Vils et al., 2011). The stability of hydrous phase such as amphibole and principally serpentine (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997) and the geothermal gradient controlled the timing of water releasing during slab subduction (van Keken et al., 2011; Schmidt and Poli, 1998). The release of water induce partial melting within mantle wedge leading to arc magmatism (Kerrick, 2002; Tatsumi, 2005). During this water releasing FME are released at different depth (i.e. different pressure and temperature) from serpentinized crust to mantle wedge and continental

crust (Deschamps et al., 2013; Hattori and Guillot, 2003; Scambelluri et al., 2004a) and could be partially retained in vein fills of subducted serpentinites during eclogite facies antigorite growth (Scambelluri et al., 2001a). Trace elements releasing at depth are coupled to a specific chemical signature of arc magma (e.g. Bonatti et al., 1984; Tenthorey and Hermann, 2004; Hattori and Guillot, 2003, 2007; Scambelluri et al., 2001). Thus FME are considered as very efficient geochemical tracers of serpentinized oceanic slab dehydration at depth (Deschamps et al., 2013, 2012; Hattori and Guillot, 2007; Scambelluri, et al., 2004; Scambelluri, et al., 2004).

We have poor understandings of FME sequestration processes and partitioning by serpentine during peridotite alteration. Determination of fixation mechanism during chrysotile crystallization is crucial for better understanding their fate and/or transfer in deep geological formations (e.g. from oceanic crust to subduction environments). FME may be only adsorbed on the mineral surface and thus be easily removed, or they may be incorporated in the lattice of serpentine and thus be released at serpentine breakdown ≈ 650 °C (Scambelluri et al., 2004; Trommsdorff et al., 1998). Moreover they can be carried in secondary micro-phases. Therefore, this is of prime importance to precisely characterize the sequestration of FME during serpentine nucleation and growth under hydrothermal conditions during olivine alteration.

This experimental study brings new results concerning the sequestration of Li, B; As, Cs and Sb during chrysotile formation from olivine alteration under high pH hydrothermal conditions. These conditions were chosen because they show the fastest serpentinization kinetic with well characterized alteration products. Alkaline conditions are also representative of some hydrothermal fields where high pH fluids are observed, e.g. Lost City (Foustoukos et al., 2008; Ludwig et al., 2006). This study has a three-fold objective: firstly, determine FME partitioning between liquid and solid during serpentinization of San Carlos olivine, secondly, characterize the influence of each elements on serpentinization process (kinetic, precipitated phases) compare to an undoped system (Lafay et al., 2012), and thirdly to determine clearly FME distribution in reaction product. Experimental products were characterized by using X-ray powder diffraction (XRPD), fourier transform infrared spectroscopy

(FTIR), field emission gun scanning electron microscopy (FESEM) and thermogravimetric analyses (TGA/SDTA). ICPMS was used for bulk rock geochemical investigations of FME-doped synthetic products, and from Electron Micro Probe (EMP) mapping and quantification we characterized elements distribution in experimental products.

V.B.2. Methods

V.B.2.a. Hydrothermal alteration

Olivine mineral replacements were conducted for three class of particle size ($<30\text{ }\mu\text{m}$; $30\text{-}56\text{ }\mu\text{m}$ and $56\text{-}150\text{ }\mu\text{m}$) by using 1.5 ml of high alkaline solution (1M of NaOH, $\text{pH}\approx 13.5$ at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) reacting with 100mg of San Carlos olivine at 200°C and in Teflon cell. The starting solution was systematically doped with one single fluid-mobile element (Li, B, As, Sb or Cs) at a concentration of $200\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ and various olivine/alkaline solutions experiments were conducted with duration from 3 days to 90 days. This enables us to determine the sequestration of considered elements during replacement of olivine at the investigated hydrothermal conditions. A summary of hydrothermal experiments performed is provided Table V.1.

At the end of each experiment, the autoclave was quenched in cold water. The fluid was collected and suspensions were filtered through a $0.22\text{ }\mu\text{m}$ pore-size filter and the pH was measured. The aqueous solutions is then immediately acidified with a nitric acid solution and stored for further major and trace elements concentration measurements. Due to several problems for fluid chemical analyses, we prefer not to show them here. After all experiments, pH of the experimental fluid is still close to 13.5 (measured at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$). The solid product was dried directly in the Teflon cell at 80°C for 24h. The dry solid product was recovered for further physic-geochemical characterizations described below.

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

Table V.1 : Summary of the results from hydrothermal alteration of olivine. Mineral contents were calculated from TG measurements and Li, B, Cs, Sb and As concentrations of experimental solid phases for different reaction times were measured by ICP-MS. Concentrations in equilibrium fluid were calculated from solid product measurements.

Sample	Grain size (μm)	Reaction Time days	Mineral content (mass %)			Bulk rock FME content ($\mu\text{g g}^{-1}$)					Concentration in residual fluid (calculated) ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Partition coefficient [solid]/[fluid]
			Olivine	Brucite	Chrysotile	Li	B	Cs	Sb	As		
OLi1	<30	3	22	8	70	399	-	-	-	-	173.4	2.3
OLi2	<30	10	1	10	89	315	-	-	-	-	179	1.8
OLi3	<30	35	0	10	90	378	-	-	-	-	174.8	2.2
OLi5	<30	55	0	11	89	307	-	-	-	-	179.5	1.7
OLi0a	30-56	3	75	3	22	234	-	-	-	-	184.4	1.3
OLi1a	30-56	11	48	5	47	245	-	-	-	-	183.7	1.3
OLi2a	30-56	25	9	10	81	401	-	-	-	-	173.2	2.3
OLi3a	30-56	50	0	9	91	360	-	-	-	-	176	2
OLi4a	30-56	86	0	9	91	483	-	-	-	-	167.8	2.9
OLi1b	56-150	13	85	2	13	114	-	-	-	-	192.4	0.6
OLi2b	56-150	32	52	4	44	168	-	-	-	-	188.8	0.9
OLi3b	56-150	60	10	8	82	253	-	-	-	-	183.1	1.4
OLi4b	56-150	90	0	10	90	229	-	-	-	-	184.7	1.2
OLi4bDup	56-150	90	0	10	90	207	-	-	-	-	186.2	1.1
OIB1	30-56	10	71	3	26	-	194	-	-	-	187	1
OIB2	30-56	17	63	3	33	-	166	-	-	-	188.9	0.9
OIB3	30-56	25	54	3	43	-	13	-	-	-	199.1	0.1
OIB4	30-56	34	36	5	59	-	93	-	-	-	193.8	0.5
OIB5	30-56	51	30	6	64	-	144	-	-	-	190.4	0.8
OICs0a	30-56	3	80	1	19	-	-	192	-	-	187.2	1
OICs1a	30-56	10	68	2	30	-	-	235	-	-	184.3	1.3
OICs2a	30-56	24	46	4	50	-	-	275	-	-	181.7	1.5
OICs3a	30-56	50	32	5	62	-	-	193	-	-	187.1	1.0
OICs4a	30-56	90	0	7	93	-	-	289	-	-	180.8	1.6
OICs4aDup	30-56	90	0	7	93	-	-	269	-	-	182.1	1.5
OICs1b	56-150	13	88	2	11	-	-	108	-	-	192.8	0.6
OICs2b	56-150	32	71	2	27	-	-	130	-	-	191.3	0.7
OLCS3b	56-150	60	53	3	44	-	-	163	-	-	189.1	0.9
OLCS4b	56-150	90	41	3	55	-	-	181	-	-	187.9	1.0
OlSb0a	30-56	3	86	1	13	-	-	-	529	-	164.7	3.2
OlSb1a	30-56	10	80	1	19	-	-	-	775	-	148.3	5.2
OlSb2a	30-56	25	53	3	44	-	-	-	2015	-	65.7	30.7
OlSb3a	30-56	50	15	7	78	-	-	-	1953	-	69.8	28.0
OlSb4a	30-56	90	5	7	88	-	-	-	1919	-	72.1	26.6
OlAs1	<30	3	54	4	42	-	-	-	-	510	166.0	3.1
OlAs2	<30	13	17	6	77	-	-	-	-	1016	132.2	7.7
OlAs3	<30	20	11	6	84	-	-	-	-	971	135.2	7.2
OlAs4	<30	35	0	8	92	-	-	-	-	1091	127.3	8.6
OlAs0a	30-56	3	80	1	19	-	-	-	-	177	188.2	0.9
OlAs6a	30-56	10	68	2	30	-	-	-	-	101	193.3	0.5
OlAs1a	30-56	24	50	4	46	-	-	-	-	381	174.6	2.2
OlAs2a	30-56	41	17	6	77	-	-	-	-	491	167.3	2.9
OlAs3a	30-56	51	24	5	71	-	-	-	-	448	170.1	2.6
OlAs4a	30-56	72	5	7	89	-	-	-	-	551	163.3	3.4
OlAs5a	30-56	90	0	8	92	-	-	-	-	610	159.3	3.8

V.B.2.b. Analytical Procedure

X-Ray diffraction measurements

X-Ray powder diffraction (XRPD) analyses were performed in order to determine product mineralogy at the end of each experiment. All samples were crushed manually. The powders were carefully placed and manually compacted in borosilicated capillaries of 500 μm in diameter, this corresponds to about 5 mg of sample. XRPD patterns were recorded with a Bruker D8 powder diffractometer equipped with a SolX Si (Li) solid state detector from Baltic Scientific Instruments using $\text{CuK}\alpha 1\text{-K}\alpha 2$ radiation and a Göbel mirror. Intensities were recorded for a 2θ interval from 5 to 80° with an 8 s counting time per 0.024° 2θ step for bulk mineralogy determination.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

FTIR measurements were performed using an IR microscope Bruker Hyperion 3000. The IR beam was focused through a $15\times$ lens and the typical size of infrared aperture is $50\times 50\ \mu\text{m}^2$. The light source is a Globar(TM) and the beam splitter is in KBr. The spectra were measured from 700 to $4000\ \text{cm}^{-1}$ ($4\ \text{cm}^{-1}$ resolution) with a MCT monodetector cooled by liquid nitrogen. Samples preparation involved careful crushing in mortar and manual compaction of fine crushed particles between two K-Br windows to obtain a thickness $<100\ \mu\text{m}$. Five spectra per samples were realized and we used OPUS software for fitting results and comparing spectra from experimental products.

FESEM and TEM observations

The experimental solid products were characterized using secondary or backscattering electrons to evaluate the mineral assemblage produce during alteration reaction and to mineral size and morphology. Micro-imaging was obtained using Zeiss Ultra 55 Field emission gun scanning electron microscopy (FESEM). This enables a spatial resolution of approximately 1 nm at 15 kV. Samples were dispersed by ultrasonic treatment in absolute ethanol for at least 5 mn in order to disaggregate the particles. One or two drops of dispersion were placed onto an aluminium support and coated with a thin film of platinum for SEM observation.

Additionally, an ethanol drop of the chrysotile suspension was deposited onto holey carbon foil supported on conventional copper micro-grids for further observations with JEOL 2100F transmission electron microscope (TEM) operating at 200 kV, equipped with a field emission gun and a high-resolution pole piece achieving a point-to-point resolution of 1.8Å.

Thermogravimetric analyses (TGA)

TGA for experimental solid products were performed with a TGA/SDTA 851° Mettler Toledo instrument under the following conditions: sample mass of about 10 mg, platine crucible of 150 µl with a pinhole, heating rate of 10°C min⁻¹, and inert N₂ atmosphere of 50 ml min⁻¹. Sample mass loss and associated thermal effects were obtained by TGA/DTGA in a temperature range from 30 to 1200 °C. This method allowed us to determine the proportion of each phases by using the TGA first derivative (rate of mass loss) (Lafay et al., 2012). TGA apparatus was calibrated in terms of mass and temperature. Calcium oxalate was used for the sample mass calibration. The melting points of three compounds (indium, aluminium and copper) obtained from the DTGA signals were used for the sample temperature calibration. The temperature accuracy of the TGA/SDTA system is about ± 0.25 °C. The weighting accuracy is around 0.1 µg, which correspond to 0.01% for a 10mg sample.

Trace element concentrations measurements

B concentrations were determined at Laboratoire d'Hydrologie et de GÉochimie de Strasbourg (LHyGeS) by ICP-MS using a Thermo Finnigan X series II. Li, Sb, As and Cs were determined by ICP-MS using an Agilent 7500ce at ISTerre laboratory. For Li, Sb, As and Cs about 10 mg of sampled was crushed in an agate ring mill before acid digestion by HF and HNO₃. The complete analytical procedure is described in Chauvel et al., (2011). The precision and accuracy of the ICP-MS analyses were assessed by repeated analyses of three rock standards: serpentinite UBN, basalts BR-24 and BCR-2. Our results show good agreement between measured and certified values for these international references materials (Govindaraju, 1994; Jochum et al., 2005). To assess the accuracy of elements of interest, we prepared three artificial standards with respectively a concentration in trace element (Li, Cs, Sb, As) of 50 ng g⁻¹, 10ng g⁻¹ and 0.1ng g⁻¹ in a matrix of 1µg g⁻¹ in Si and Mg. Linear

regression obtained on these three artificial standards has been used to separately calculate the concentration in doped chrysotiles. Standard deviations are in the following ranges; 0.2 to 1.5% for Li, As and from 0.2 to 1.2% for Sb and Cs. Limit of detection are $\approx 50 \text{ ng g}^{-1}$ for Sb and Cs and $\approx 200 \text{ ng g}^{-1}$ for Li and As. The trace element concentration in equilibrium fluid [(aq)] was deduced from the trace element content weighted for the starting solution and the bulk concentration in solid [(ctl)] measured by the method described here.

Because rock acid digestion using HF leads to a significant B loss through the formation of the volatile BF_3 compound, the classical procedure of rock acid digestion is precluded for B measurements. Instead, about 50 mg of crushed B-doped sample are mixed in a Pt-Au crucible with about 250 mg of K_2CO_3 and heated at 950°C for 15 minutes. The fusion residue is dissolved using ultrapure water ($18.2 \text{ M}\Omega$) followed by 15 min. centrifugation at 4000 rpm. The sample solutions were then analyzed for concentration without purification. Concentrations were determined using the ^{10}B ion beam because of the possible overlap of the large ^{12}C ion beam (inherited from the alkali fusion) at mass ^{11}B . The B calibration solutions were prepared using a K_2CO_3 solution representative of the sample chemical matrix. The entire protocol for treatment and measurements are described in Cividini et al., (2010) and Lemarchand et al., (2013). Repeated analyses of standard and sample solutions lead to a long-term analytical reproducibility of 5 % ($\pm 2\sigma$, $n=15$). Results are summarized in Table V.1.

Microprobe measurements

Electron Microprobe (EMP) measurements were performed at ISTERre laboratory using a JEOL JXA-8230. Serpentinized olivines samples doped with As, Cs or Sb at different reaction times were mounted in epoxy stud under vacuum and polished to a quarter micron diamond finish for microprobe analyses. For X-Ray semi-quantitative mapping, the combined WDS/EDS method was applied. An accelerating voltage of 15 keV, a beam current of 50 nA, a time per pixel of 600 ms, with a pixel resolution dependent on sample size - typically 0.5 micron and focused beam were used. Quantitative measurements were done using WDS detector, an accelerating voltage of 20 keV and a beam current of 50 nA, to evaluate the concentration of As, Sb and Cs in serpentinized product and residual olivine using a

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

spot size of 1 μm . The error is lower than 0.3 % for Mg and Si, below 0.5 % for Fe below 2 % for Ni, Mn and Na. For trace elements the error is lower than 13 % and comprise between 0.3 and 8 % for concentration upper than 500 $\mu\text{g g}^{-1}$. Results are summarized Table V.2 and Table V.3.

Table V.2: Summary of quantitative electron microprobe oxide composition for experimental product from sample OISb4a, after 90 days of reaction at 200 °C and calculated concentrations for Sb. n.d. stands for not detected.

mineral	Oxide composition (wt.%)								Sb $\mu\text{g g}^{-1}$
	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	NiO	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	Total	
olivine	51.8	n.d.	0.1	9.0	0.4	n.d.	40.5	101.9	n.d.
olivine	49.3	0.1	0.2	10.2	0.4	n.d.	38.8	99.0	n.d.
olivine	49.3	0.1	0.2	10.2	0.4	n.d.	38.8	99.0	n.d.
olivine	52.5	0.3	0.2	9.7	0.4	n.d.	39.2	102.4	n.d.
olivine	47.8	n.d.	0.2	10.2	0.3	n.d.	41.7	100.3	n.d.
olivine	48.3	n.d.	0.2	8.9	0.4	n.d.	40.6	98.5	n.d.
olivine	49.0	n.d.	0.2	10.3	0.4	n.d.	40.8	100.8	n.d.
olivine	47.6	n.d.	0.1	8.8	0.4	n.d.	41.5	98.4	n.d.
olivine	46.4	n.d.	0.1	8.7	0.4	n.d.	38.6	94.3	n.d.
olivine	50.8	n.d.	0.1	8.4	0.4	n.d.	43.8	103.6	n.d.
Serpentine	43.9	0.9	0.2	9.1	0.3	0.20	32.5	87.2	1650
Serpentine	41.6	0.9	0.1	8.7	0.3	0.33	36.0	88.1	2780
Serpentine	43.3	1.1	0.1	8.7	0.3	0.30	33.2	87.1	2540
Serpentine	36.9	1.2	0.1	7.7	0.4	0.51	37.8	84.7	4220
Serpentine	38.9	1.1	0.1	6.9	0.3	0.27	38.7	86.4	2210
Serpentine	43.9	0.9	0.2	9.1	0.3	0.20	32.5	87.2	1650
Serpentine	37.9	1.0	0.1	11.1	0.5	0.01	35.9	86.6	70
Serpentine	42.3	1.0	0.1	8.0	0.2	0.19	35.6	87.4	1610
Serpentine	39.5	1.0	0.1	8.5	0.5	0.41	38.4	88.5	3460
Serpentine	38.3	2.3	0.1	6.3	0.3	1.01	33.8	82.8	8400
Serpentine	38.2	1.4	0.1	8.6	0.2	0.26	36.1	85.0	2130
Serpentine	36.4	1.1	0.1	6.6	0.2	0.35	37.6	82.3	2960
Brucite	53.6	0.1	0.7	23.7	0.3	0.04	8.4	87.1	330
Brucite	46.7	0.3	0.6	16.7	0.1	0.04	13.8	78.2	290
Brucite	55.7	0.2	1.1	22.9	0.3	0.03	4.8	85.3	270
Brucite	56.1	0.5	0.6	20.8	0.2	0.02	12.9	91.4	200
Brucite	71.7	0.2	0.7	14.7	0.6	0.01	5.3	93.3	50
Brucite	65.9	0.1	0.8	23.5	0.4	n.d.	4.7	95.6	n.d.
Brucite	63.7	0.1	0.9	19.8	0.4	n.d.	3.8	88.8	n.d.
Impurities	41.3	1.0	0.1	5.7	2.9	4.59	37.3	92.9	38320
Impurities	40.7	1.1	0.1	6.8	1.5	2.46	39.1	91.7	20550
Impurities	40.6	1.3	0.1	6.6	2.2	5.75	36.9	93.5	48000
Impurities	48.8	1.4	0.1	6.4	5.0	10.22	34.6	106.7	85340
Impurities	39.8	0.9	0.1	7.1	3.4	6.50	37.7	95.5	54320

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

Table V.3: Summary of quantitative electron microprobe oxide composition for experimental product OIAs4a and calculated concentration for As. n.d. stands for not detected.

mineral	Oxide composition (wt.%)							As	
	MgO	Na ₂ O	MnO	FeO	NiO	SiO ₂	As ₂ O ₅	Total	($\mu\text{g g}^{-1}$)
olivine	47.4	0.1	0.1	8.8	0.4	39.2	n.d.	96.0	n.d.
olivine	49.6	0.1	0.1	8.3	0.4	41.7	n.d.	100.2	n.d.
olivine	45.8	0.2	0.1	8.5	0.4	37.6	n.d.	92.7	n.d.
olivine	49.4	0.2	0.2	8.6	0.3	40.4	n.d.	99.1	n.d.
Brucite	62.6	0.6	0.9	17.1	0.3	1.9	0.47	84.1	3080
Brucite	61.3	0.9	0.8	15.5	0.2	6.0	0.23	85.1	1470
Brucite	51.7	1.3	0.5	9.8	0.2	15.0	0.13	78.7	860
Serpentine	34.5	1.6	0.1	6.9	0.2	36.2	0.05	79.6	290
Serpentine	34.8	1.5	0.1	6.7	0.3	32.9	0.09	76.4	600
Serpentine	30.7	1.3	0.1	6.3	0.3	33.9	0.05	72.7	350
Serpentine	46.9	1.5	0.1	6.4	0.3	37.2	0.17	92.6	1100
Serpentine	53.4	0.1	0.6	18.9	0.4	7.1	0.42	81.2	2760
Impurities	27.2	1.2	0.0	5.0	11.5	29.4	7.86	82.3	51270
Impurities	36.4	1.4	0.1	6.4	1.8	35.7	1.20	83.0	7840
Impurities	35.8	1.5	0.0	4.4	0.6	32.8	0.85	76.0	5520
Impurities	41.6	1.3	0.0	7.5	1.1	30.9	7.82	90.3	50970

Mössbauer measurements

After reaction, dry samples are mounted on a specific sample holder designed for Mössbauer analysis. Zero-field ^{57}Fe Mössbauer measurements are carried out at 77 K and 300 K using a bath cryostat in a transmission mode with constant acceleration driving unit using a $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ "gamma"-ray source. The spectrometer is calibrated using a standard Fe foil and the isomer shift values are expressed with respect to this standard at 300 K. The fitting of the spectra is performed using the MOSFIT program (MOSFIT: Teillet and Varret, unpublished program). This fitting model uses a discrete number of independent quadrupolar doublets of Lorentzian lines where the full width at half maximum Γ (mm s⁻¹), the isomer shift δ (mm s⁻¹) and the quadrupole splitting ΔEQ (mm s⁻¹) were refined using at least-squared fitting procedure. The relative uncertainty of the hyperfine parameters is assumed to be near 5 %. The proportions of the different Fe species are estimated from the relative respective absorption area, assuming thus the same values of f Lamb Mössbauer recoilless factors.

V.B.1. Results

V.B.1.a. Olivine replacement by serpentine and brucite

Solid samples characterization using XRPD, TGA and FESEM have revealed that the hydrothermal alteration of olivine using FME-doped high-hydroxyl alkalinity solutions induces systematically a replacement of olivine by a porous assemblage of fibrous serpentine and idiomorphic brucite with preservation of external olivine grains shape (Figure V.2). This is in agreement with previous results acquired in undoped experiments (Lafay et al., 2012).

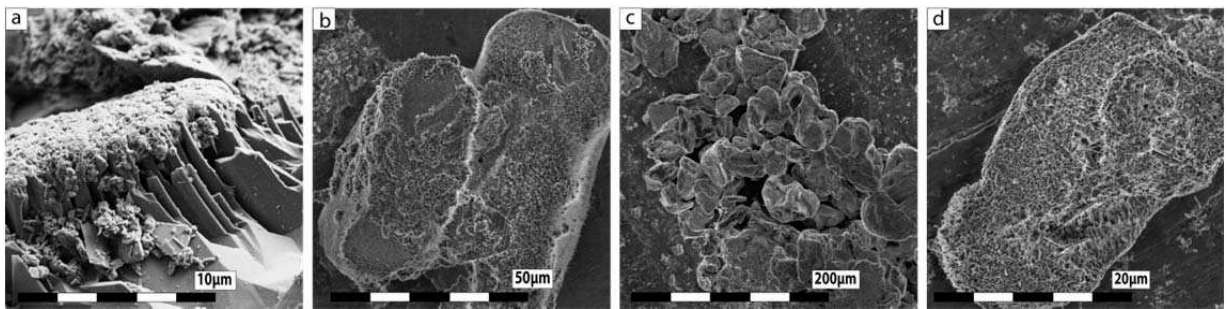


Figure V.2: Scanning electron microscope imaging of the experimental products. All experiments have been performed at pH 13.5 (at 25 °C) and 200 °C, for 56-150 μm (a) and 30-56 μm (b-d) olivine starting grains size, (a) notches after 32 days of reaction, (b) olivine grains after 3 days of reaction, (c,d) olivine grains after 10 and 72 days of reaction.

Chrysotile was systematically observed as the dominant serpentine polymorph for the three classes of grain size experienced. Chrysotile particle diameters are larger for larger starting grain size (30-56 μm and 56-150 μm). Additionally occurrence of large fibrous serpentine with a diameter greater than 100 nm was observed. These fibres correspond to 15-sectored polygonal serpentine (Figure V.3 and Figure V.4).

For more advanced reaction (i.e. important serpentinization extent), aggregates of micrometric brucite were observed (Figure V.3b and c). The amount of serpentine and brucite was controlled by TGA measurements for each experiment and the results are presented in Table V.1. Serpentinization data were fitted using a pseudo-second-order model. Its integrated form can be expressed as:

$$\xi_t = \frac{\xi_{\max} t}{t_{1/2} + t} \quad (31)$$

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

where ξ_t is the serpentine content (%) for a given reaction time t , ξ_{\max} the maximum serpentine content and $t_{1/2}$ is the half mineral content time. The kinetic parameters were determined by using a non-linear regression by the least-squares adjustment method. This enables us to calculate the initial reaction rates $v_0 = \xi_{\max} / t_{1/2} * 100$. All values are summarized in Table V.4. Results indicate that the serpentinization kinetic is related to olivine starting grain size (Table V.4 and Figure V.5).

The experiments performed in presence of As-, Sb-, Cs- and B-doped solution show similar reaction advancement for similar reaction times. Considering experimental results from this 4 series of experiences, the mean initial rate calculated is $3.7\text{E-}06$ (1 s^{-1}) and $5.03\text{E-}07$ (1 s^{-1}) respectively for $< 30 \mu\text{m}$ and for $30\text{-}56 \mu\text{m}$ starting grain size. These correspond to the same kinetic as for undoped experiments (Lafay et al., 2012).

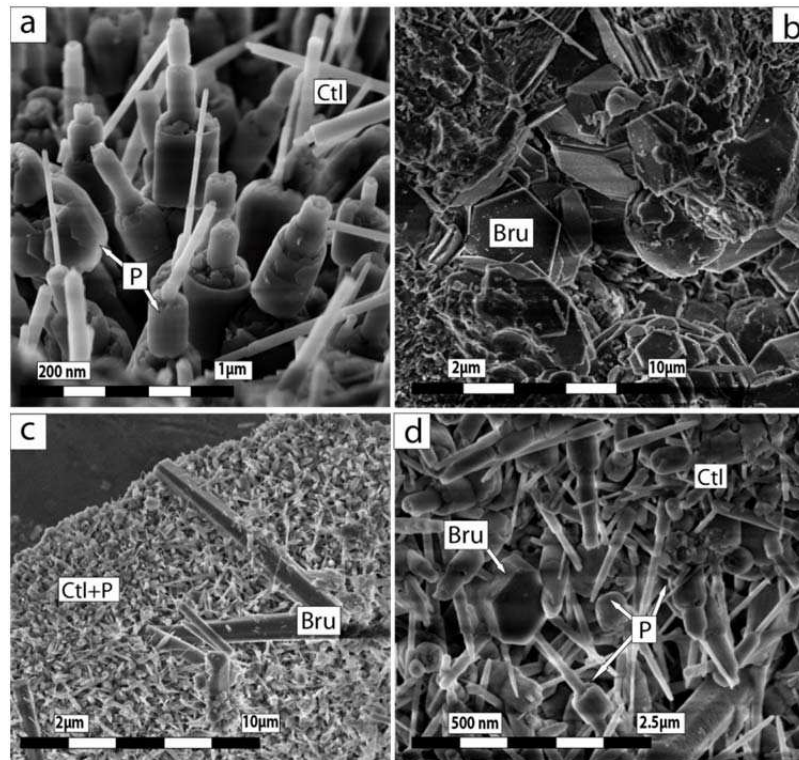


Figure V.3 : Scanning electron microscope imaging of the reaction product from olivine alteration, a) (30-56 μm) after 86 days in presence of Li-doped solution, b) (30-56 μm) after 90 days in presence of Sb-doped solution, c) (30-56 μm) after 90 days in presence of As-doped solution, d) (56-150 μm) after 90 days in presence of Cs-doped solution. Ctl: chrysotile, Bru: brucite, P: polygonal serpentine

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

However, considering $< 30 \mu\text{m}$ and $30\text{-}56 \mu\text{m}$ starting grain size, $t_{1/2}$ and the initial rate calculated for Li-doped experiments indicate a kinetic 2.7 times faster compared to experiences in presence of other FME (Table V.4). Experiments starting with biggest grain size ($56\text{-}150 \mu\text{m}$) in presence of Li-doped fluid are characterized by a sigmoidal kinetic. Despite the few data before 30 % of reaction, we could explain this particular kinetic by a delayed effect of Li acting as a catalyst after the first stage of reaction ($\approx 20 \%$ of serpentinisation).

Table V.4 : Summary of kinetic parameters used to model serpentinization advancement under high hydroxyl alkalinity.

Initial particle size of olivine	Smax (%)	$t_{1/2}$ (days)	Initial rate (1 s^{-1})	fitting r^2
	Calc.			
$<30 \mu\text{m}$	100 ± 1.5	3.1 ± 0.4	$3.73\text{E-}06$	0.98
$<30 \mu\text{m}^*$	100 ± 4.5	$1,1 \pm 0.3$	$1.05\text{E-}05$	0.99
$30\text{-}56 \mu\text{m}$	100 ± 8.5	23 ± 5.3	$5.03\text{E-}07$	0.94
$30\text{-}56 \mu\text{m}^*$	100 ± 8.7	8.5 ± 1.2	$1.36\text{E-}06$	0.91
$56\text{-}150 \mu\text{m}$	100 ± 16	79 ± 21	$1.46\text{E-}07$	0.98

*Experiments in presence of $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ of Li in starting fluid.

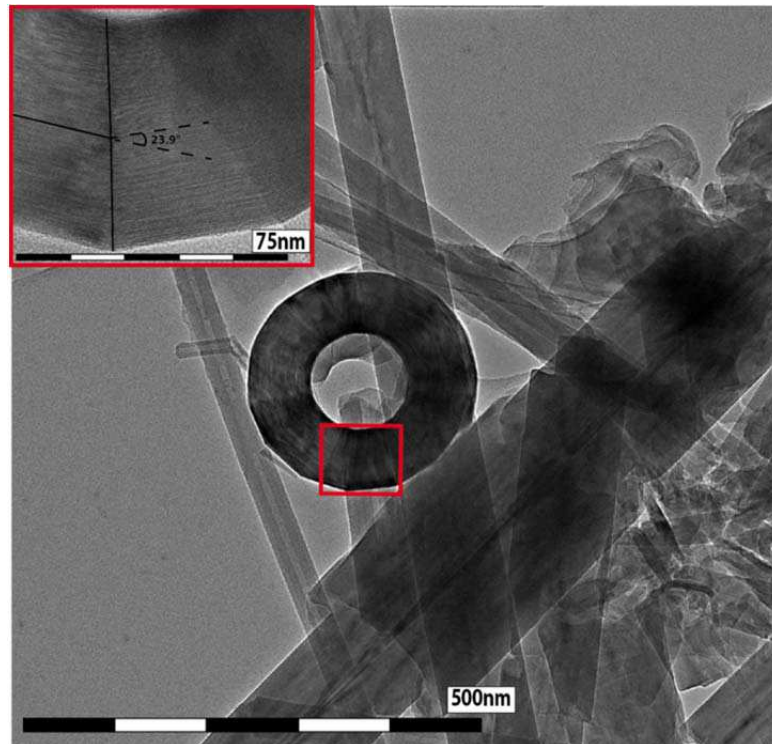


Figure V.4 : Transmission electron microscope imaging of 15-sectored polygonal serpentine precipitated after 90 days of reaction for $30\text{-}56 \mu\text{m}$ starting grain size in presence of As-doped solution.

V.B.1.b. Bulk rock chemistry

ICP-MS bulk rock geochemical measurements indicate that FME concentrations in experimental products vary largely depending on the reaction advancement and on the considered element (Table V.1). The FME are highly sequestered during olivine replacement by chrysotile and brucite.

Our results indicate that during olivine replacement by serpentine and brucite, the experienced FME are sequestered in different range of concentration (Table V.1 and Figure V.6). As a consequence of reaction advancement, FME concentration in alteration product increases as a function of serpentinization extent for Li, As and Cs. At a similar reaction advancement, we observed systematically a higher concentration of these three elements in alteration product for experiments with smaller starting grain size indicating a dependence of FME partitioning as a function of starting grain size.

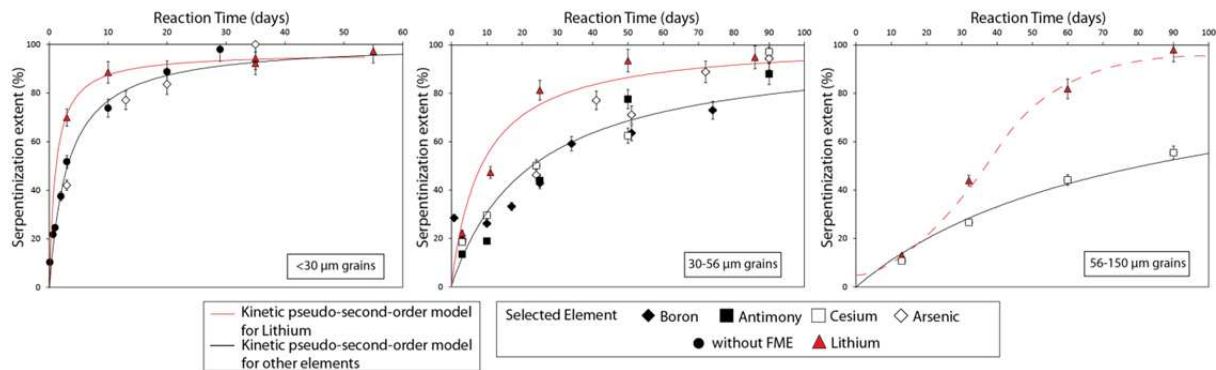


Figure V.5: Amount of serpentine versus time for the hydrothermal alteration of <30 μm grain size 30-56 μm grain size and 56-150 μm grain size in presence of different fluid-mobile elements (200 μg.g⁻¹ in starting fluid). Maximum error bars corresponding to 5 % of the serpentinization extent was also reported. Boron, antimony, cesium and arsenic are fitted using the same kinetic pseudo-second-order model. Concerning <30 μm grain size data for undoped experiments are reported (Lafay et al. 2012) as a comparison. Note that data for lithium are strongly decoupled from the trend for other elements and present a starting reaction rate that is strongly increased compared to undoped experiments.

Li concentrations in serpentine products evolve from 114 to 207 μg g⁻¹ (10 to 80 % of replacement) for 56-150 μm, 230 to 483 μg g⁻¹ (22-100 % replacement) for 30-56 μm, and remains stable 300-400 μg g⁻¹ between 50 and 100 % of replacement for <30 μm starting grain size (Figure V.6a).

Sb concentrations in experimental product increase with reaction advancement until a plateau at about 2000 μg g⁻¹ (Figure V.6c) after 30 days of reaction (≈40 %

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

replacement). Results concerning B are very heterogeneous: B concentrations in experimental products are comprised between $13 \mu\text{g g}^{-1}$ and $194 \mu\text{g g}^{-1}$ and show no correlation with reaction advancement.

Cs measured concentrations are comprised between 107 and $181 \mu\text{g g}^{-1}$ (11-55 % replacement) for $56\text{-}150 \mu\text{m}$ and from 191 to $268 \mu\text{g g}^{-1}$ (19-100 % replacement) for $30\text{-}56 \mu\text{m}$ starting grain size (Figure V.6b).

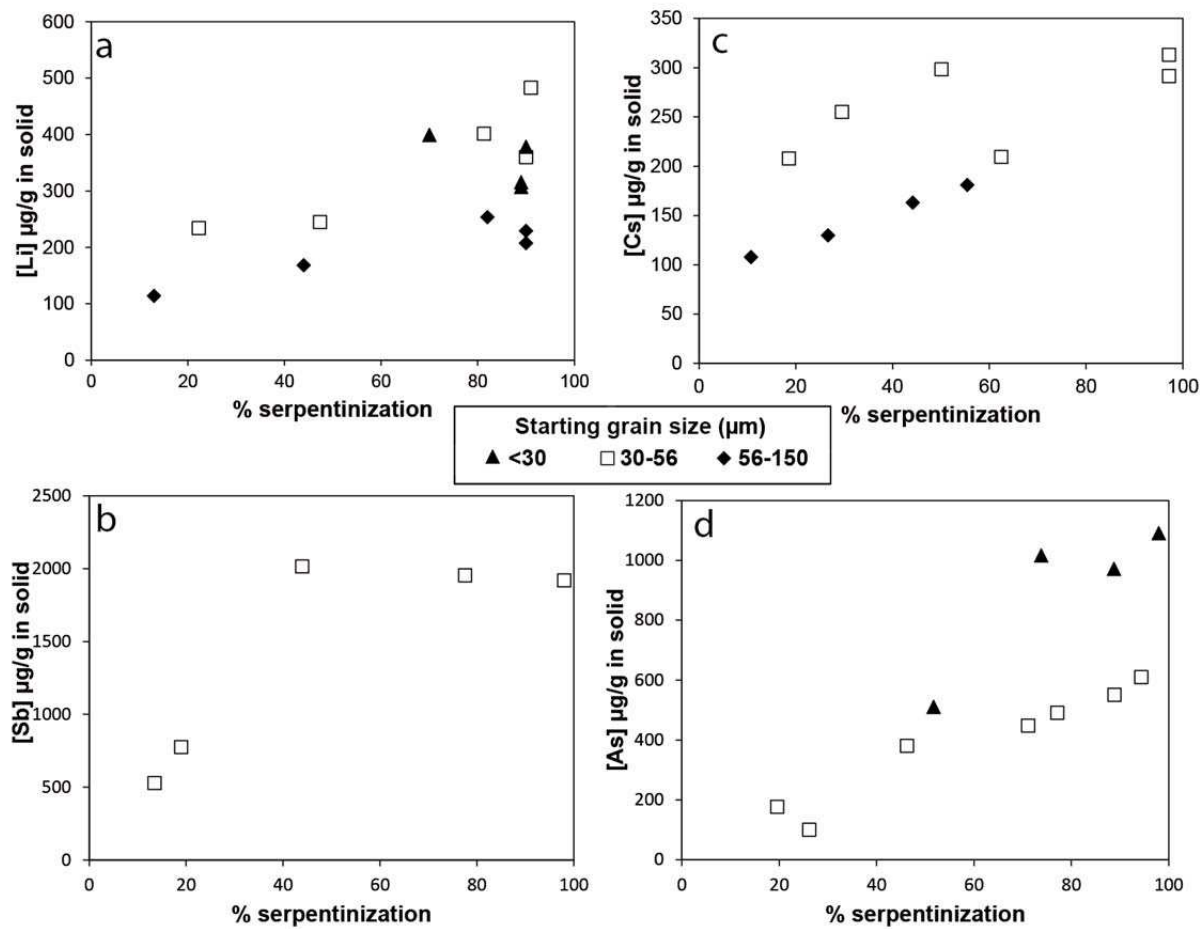


Figure V.6 : Concentration of FME in experimental solid product as a function of reaction advancement (amount of serpentine) and for different starting grain size a) results for Li, b) for Cs, c) for Sb and d) for As.

For $30\text{-}56 \mu\text{m}$ starting grain size As-doped experiments, As content in experimental product varies from 100 to $610 \mu\text{g g}^{-1}$ from for 30 to 100% of replacement (Figure V.6d). For $< 30 \mu\text{m}$ starting grain size experiments, As concentration is systematically higher in experimental product compared to experiments starting from $30\text{-}56 \mu\text{m}$ grain size for similar reaction advancement: it evolves from $500 \mu\text{g g}^{-1}$ (50% replacement) to $1090 \mu\text{g g}^{-1}$ (100% replacement). The

increase of As concentration in experimental product is characterized by a linear increase as a function of olivine replacement.

V.B.1.c. Microprobe analyses

The distribution of major and trace elements (As Cs and Sb) has been characterized through X-ray mapping of the experiment products for different reaction extent.

In terms of major elements, Fe is heterogeneously distributed in serpentine: it is higher at grain boundaries compared to the core of serpentinized grains (Figure V.7 and Figure V.8). Exceptional pluri-micrometric brucites were easily recognizable and particular brucite agglomeration at grain center around residual olivine was observed (Figure V.8b). Brucite is systematically enriched in Fe compared to serpentine (Figure V.8 and Figure V.9). This was confirmed by quantitative measurements (Table V.2 and V.3) showing 6-11 wt.% of total FeO in serpentine and 8-25 wt.% of total FeO in brucite.

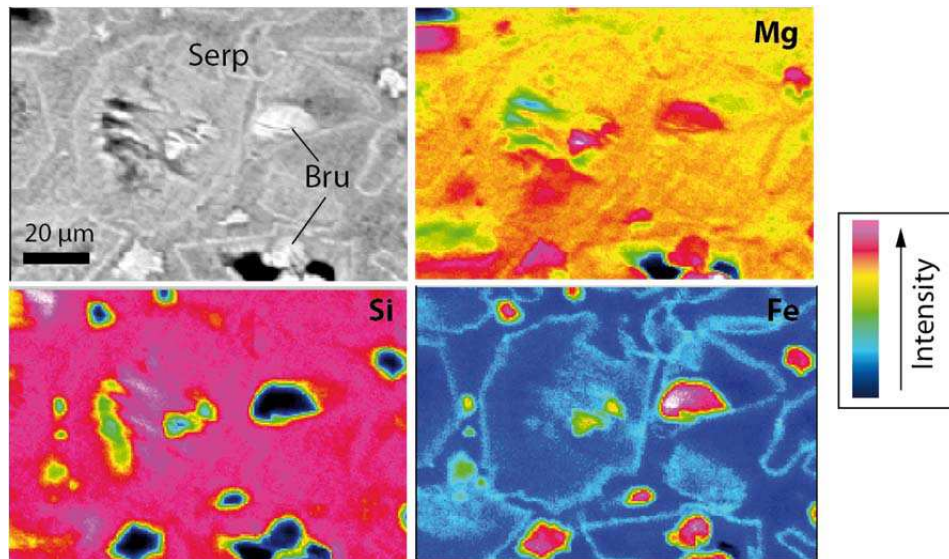


Figure V.7 : SEM imaging and corresponding EMP mapping for Mg, Si and Fe for experiment after 90 days of reaction starting from 30-56 µm grain size in presence of Cs. Note the presence of Mg and Fe rich brucite without Si and the old olivine grain border characterized by Fe-rich layer.

Concerning trace element distributions, we note that Sb distribution in serpentine correlates with Fe distribution in serpentinized experimental product (Figure V.8a). This is particularly remarkable after 90 days reaction time for 30-56 µm starting grain size where Fe and Sb-rich grain border are observed (Figure V.8a),

but this correlation is not systematically evident (Figure V.8b). Moreover, Sb-rich phases are observed in serpentinized product for advanced reaction (after 50 and 90 days). These particular Sb-rich phases are characterized by an enrichment in Ni (1.5-5 wt.% oxides). The amount of Sb contained by these particular phases is difficult to estimate due to their small size (generally $< 1\mu\text{m}$) compared to the size of the spot size of the microprobe ($1\mu\text{m}$).

As and Cs maps display no evidence of trace elements trapping by serpentine: Cs and As concentration in residual olivine and serpentine look similar. Therefore alteration in presence of As are characterized by As-rich micro-phases precipitation for advanced replacement (e.g. 90 days starting from 30-56 μm grain size Figure V.9). No Cs-bearing phases were observed for Cs-doped experiments, whatever the starting grain size.

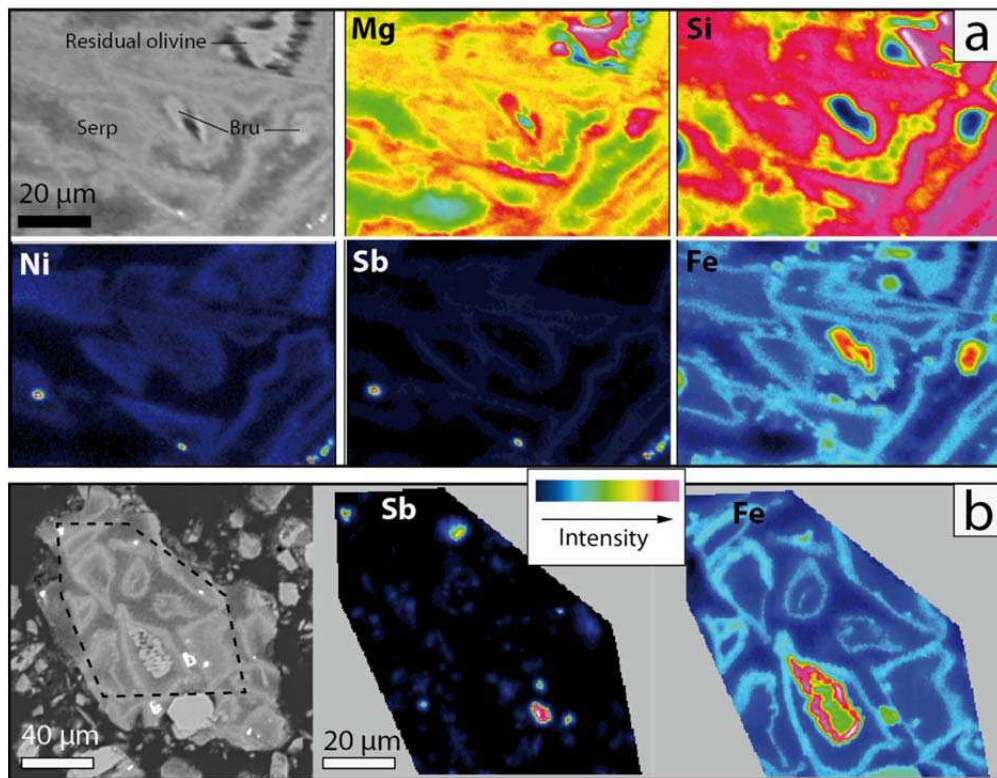


Figure V.8: SEM imaging and corresponding EMP mapping from 30-56 μm starting grain size experiments in presence of Sb a) for Mg, Si Fe, Sb and Ni after 50 days of reaction, b) for Fe and Sb after 90 days of reaction. Note the presence of Fe rich grain border and the presence of Sb-rich microphases in serpentinized grains.

Ponctual analyses indicate that residual olivine contains no fluid mobile elements (Cs, As or Sb). Concentration of Sb in serpentinized product is high, comprised between $1600\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ and $8400\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ in OISb4a samples (close to 100 % of

replacement, Table V.2). Those value are in adequation with bulk concentration in alteration product comprised between $4000 \mu\text{g g}^{-1}$ and $5000 \mu\text{g g}^{-1}$ (recalculated from ICP-MS measurements Figure V.10). The value of $70 \mu\text{g g}^{-1}$ was acquired in the center of serpentinized grains confirming that Sb sequestration by serpentine decrease from rim to core of serpentinized grains. Moreover; brucite contains a very few amount of Sb (below $33 \mu\text{g g}^{-1}$). Sb concentrations measured by microprobe in serpentine border are strongly higher to the bulk rock concentration $\approx 2000 \mu\text{g g}^{-1}$ measured by ICP-MS at the end of the experiments and indicates that the main part of serpentine contain few Sb. In the last stage of the experiments, observations indicate that Sb is removed from fluid by Sb-bearing micro-phases precipitation.

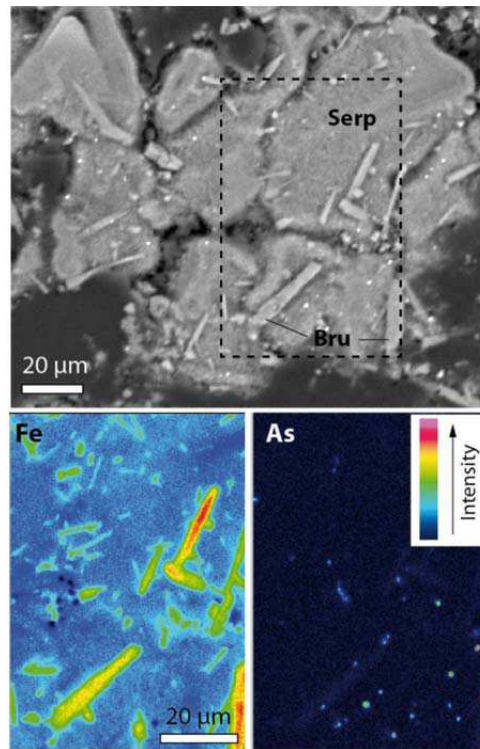


Figure V.9 : SEM imaging of As-dope altered product, and corresponding EMP mapping for Fe and As for 90 days of reaction starting from 30-56 μm grain size.

As concentration in serpentine ranges from $290 \mu\text{g g}^{-1}$ to $2760 \mu\text{g g}^{-1}$ and we note that brucites are slightly enriched in As ($860\text{-}3080 \mu\text{g g}^{-1}$) compared to serpentine (Table V.3). Cs quantitative measurements are less clear, we note few amount of Cs in serpentine (less than $200 \mu\text{g g}^{-1}$) that does not explain the concentrations measured by ICP-MS measurements.

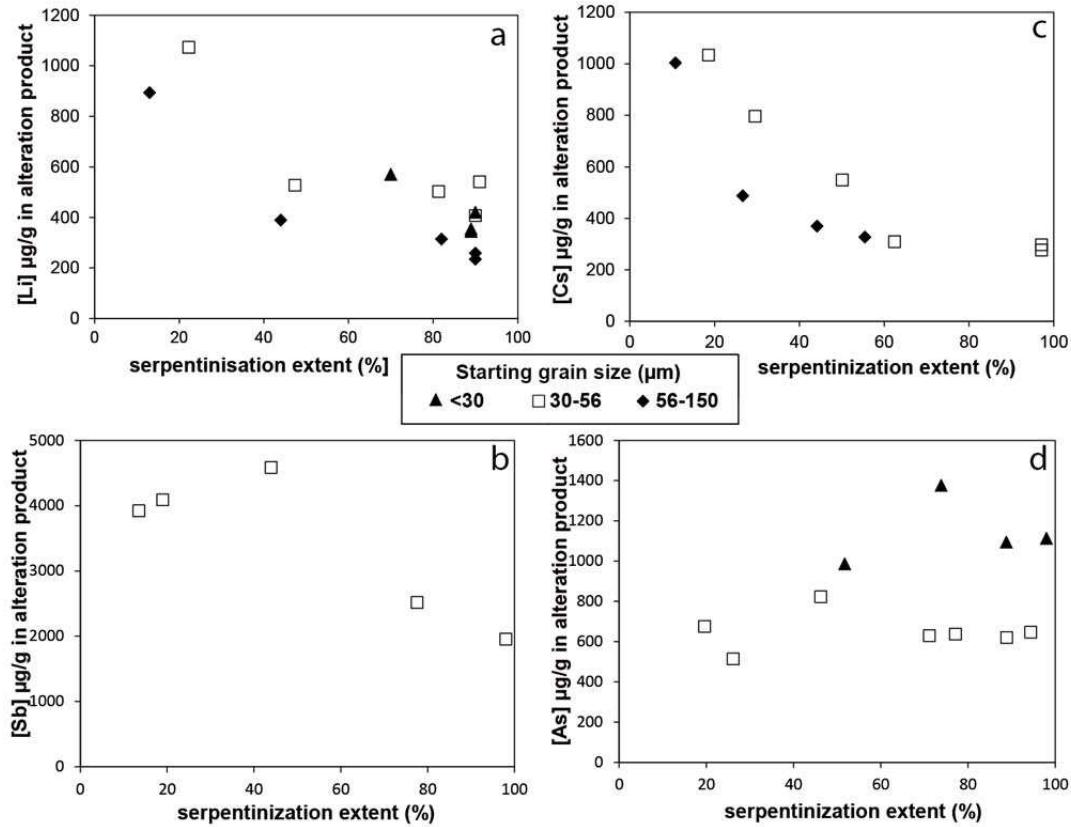


Figure V.10: Concentration of FME in alteration product (serpentine + brucite) deduced from TGA measurements as a function of serpentinisation extent and for different starting grain size a) results for Li, b) for Cs, c) for Sb and d) for As.

V.B.1.d. Oxidation state of iron

Mössbauer spectrum of San Carlos olivine (30-56 μm) is characterized by a unique doublet with an Fe center shift δ of 1.15 mm s^{-1} and a quadrupole splitting Δ of 3 mm s^{-1} typical for Fe(II) (De Coster et al., 1963; Delmelle and Gerard, 1964). Mössbauer spectrum of alteration product (Figure V.11) is characterized by four doublets typical of two ferrous components ($\delta = 1.15$, $\Delta = 2.93$ and 1.04, $\Delta = 2.98$) and two ferric component ($\delta = 0.26$, $\Delta = 0.52$ and $\delta = 0.35$, $\Delta = 0.82$). This indicates a ferrous component attributed to brucite and a ferrous corresponding to octahedral Fe(II) in serpentine (Blaauw et al., 1979; MacKenzie and McGavin, 1994). The two ferric components are attributed two both octahedral and tetrahedral Fe(III) in serpentine. Modeling of serpentinized product indicates that ≈ 50 % of Fe is oxidized during olivine alteration under high alkaline conditions. The global alteration describing the reaction can be expressed as:

$$\approx 178 \approx$$

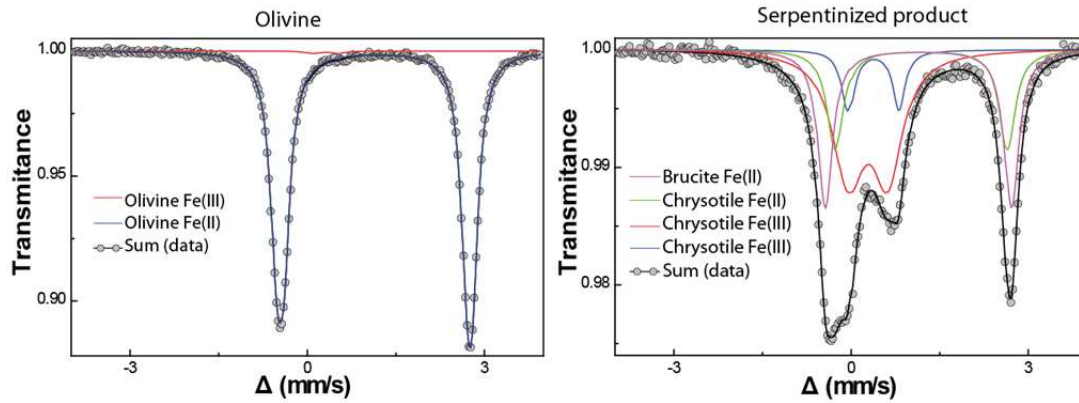
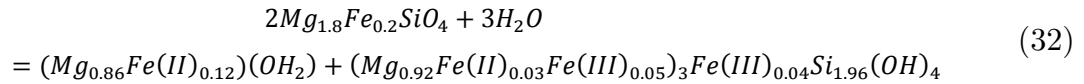


Figure V.11: Figure Mössbauer spectrum obtained à 77 °K, on ferrous San Carlos olivine (left) characterized by a large quadrupole splitting for Fe(II), and on alteration product (right) characterized by two ferrous component (brucite Fe(II) and serpentine Fe(II)) and two ferric component (Fe(III) in serpentine).

V.B.1. Discussion

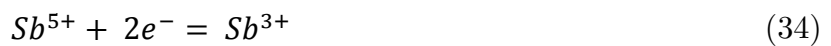
V.B.1.a. FME sequestration during olivine serpentinization

Our results indicate a non-linear increasing of Li, Sb and Cs concentration in the experimental product as a function of reaction advancement. That is not the case for As, where the partitioning seems to remain constant and is consistent with a constant sequestration mechanism during olivine replacement. From this bulk rock ICP-MS measurements and serpentinization advancement deduced by TGA, we can estimate the amount of FME in alteration product (i.e. serpentine ± brucite Figure V.10).

Li and Cs concentration sequestered by serpentine decrease as a function of olivine alteration advancement (Figure V.10). The ranges of concentrations in serpentinisation product are comparable. Starting with 30-56 μm grain size, the average concentration of Li and Cs in alteration product decrease respectively from 1073 μg g⁻¹ (25 % replacement) to 400-500 μg g⁻¹ (100% replacement) and from 1033 μg g⁻¹ (20 % replacement) to 280 μg g⁻¹ (100% replacement). Considering 56-150 μm grain size, the average concentration of Li and Cs in alteration product decrease

respectively from 890 $\mu\text{g g}^{-1}$ (15 % replacement) to 220 $\mu\text{g g}^{-1}$ (100 % replacement) and 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ (15 % replacement) to 336 $\mu\text{g g}^{-1}$ (100% replacement).

Sb sequestration is characterized by the formation of a plateau indicating a saturation of the reaction product at 2000 $\mu\text{g g}^{-1}$. In detail sequestration of Sb by serpentine increase slightly from 3900 $\mu\text{g g}^{-1}$ to 4500 $\mu\text{g g}^{-1}$ in the first stage of the reaction (Figure V.10b). Then we observed a substantial decrease of average Sb concentration from 4500 $\mu\text{g g}^{-1}$ to 1900 $\mu\text{g g}^{-1}$ in alteration product. This indicates that Sb sequestration depends strongly on the reaction advancement. Sb X-ray mapping highlights that Sb is more sequestered in the first stage of the alteration reaction (before 50 % of replacement) and is concentrated in grains border of serpentinized olivines. Between 45 and 75 % of reaction Sb- rich phases precipitate and buffer the Sb solubility in solution and complementary data are needed to define more precisely the appearance of Sb concentration plateau. The observation of Sb-rich phases is linked with the Sb concentration plateau revealed by ICP-MS measurements. These two observations support a change in sequestration mechanism during serpentinisation reaction. It could be directly linked to an oxydo-reduction reaction and electron exchange due to Fe oxidation and Sb reduction (eq. 33 and 34).



This supposition is supported by XAS results (not shown here). The latter indicate that Sb reduction of Sb^{5+} to Sb^{3+} in experimental product is a function of reaction advancement. The XAS results show that Sb^{5+} sequestration is controlled by adsorption mechanism in alteration product. Mössbauer measurements highlight that the Fe^{2+} contained in starting olivine is substantially incorporated in serpentine as Fe^{3+} (≈ 50 %) and Fe^{2+} (≈ 15 %) and that the rest of Fe^{2+} (≈ 30 %) is incorporated in brucite (eq. 32). This lead to the precipitation of Fe-rich brucite (Figure V.7, Figure V.8 and Figure V.9) with 14 % of total iron content and the incorporation of Fe(III) in serpentine lattice. The higher molar proportion of Fe in brucite compared to serpentine is remarkable in microprobe imaging (Figure V.7). The oxidation of Fe might induce a reduction of the system and a substantial production of hydrogen via a simple reduction of water ($2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$) and could induce

reduction of minor and trace elements in the system (Ni, Sb ...). Our observations indicate that the change of Sb sequestration mechanism as a function of reaction advancement should be the result of the Sb oxidation state change noted by XAS measurements. Consequently, Sb-rich microphases spontaneously precipitate between 20 and 44 days of reaction and Sb^{3+} sequestration by serpentine appears ineffective. The similar bulk Sb concentrations measured in the last stage of the reaction (more than 50 % of reaction) indicate that the Sb previously trapped by serpentine is remobilized to form Sb^{3+} rich microphases.

As concentration sequestered by serpentine is constant during replacement reaction. The concentration of sequestered As for intermediate starting grain size (30-56 μm) is $\approx 600 \mu\text{g g}^{-1}$ and it results in a partition coefficient (concentration in solid versus concentration in fluid) of ≈ 3 (Figure V.10d). Unfortunately due to the fast reaction we have a lack of data for the first 50 % of reaction starting with $<30 \mu\text{m}$ grain size to conclude on the evolution of As concentration but our results indicate a value of $\approx 1200 \mu\text{g g}^{-1}$ for this class of grain size corresponding to a partition coefficient of ≈ 6 .

Boron concentrations in experimental product are not correlated with reaction advancement. This could indicate that B sequestration during olivine alteration is not correlated to the advancement of the reaction. However, concentrations in serpentinized product ($10 - 200 \mu\text{g g}^{-1}$) are in the range of the concentrations found in abyssal and fore-arc serpentine from naturel system (Deschamps et al., 2010; Kodolányi et al., 2012; Vils et al., 2008). We have no evidence of a B sequestration by serpentine but natural observations (Deschamps et al., 2013 and reference herein) indicate that this element is released deeply ($\approx 100 \text{ km}$) suggesting a structural incorporation.

From EMP mapping, we note that no Cs-rich phases precipitate in opposition to As or Sb-bearing phases trapping the majority of As and Sb after total replacement of olivine. EMP measurements on serpentinized product confirmed that Sb partitioning by serpentine decreases as a function of reaction advancement as a consequence of a change of oxydoreduction conditions in the experimental system. The sequestration of Sb^{3+} by serpentine seems impossible and unbalanced by the

precipitation of Sb-bearing phases. The main part of As is trapped by As-bearing phases and a substantial part is retained by brucite.

V.B.1.b. Effect of grain size on sequestration of FME

When several class of starting grain size were experienced (Li, As and Cs), we observed variation of the partitioning of trace elements between experimental product and fluid. It appears that for lower starting grain size FME content in the experimental product is systematically higher than for the bigger starting grain size (Figure V.6), except for $<30\text{ }\mu\text{m}$ grain size in presence of Li. This observation suggests a correlation of the sequestration of Li, As and Cs with the specific surface. Lafay et al., (2012) indicated that larger starting grain size favors the formation of larger chrysotile particles with a lower specific surface. The dependence of the sequestration amount with the starting grain size seems to indicate that a significant part of the trace elements is adsorbed at the surface of the synthetic chrysotile.

V.B.1.c. Lithium control on olivine serpentinisation kinetic

Li-doped experiments systematically imply a faster reaction kinetic. In our system kinetic of olivine dissolution is the limiting factor (Awad et al., 2000; Chen and Brantley, 2000; Daval et al., 2011; Pokrovsky and Schott, 2000) and thus, serpentinization kinetics is directly controlled by starting grain size. Therefore, our results indicate that Li has a substantial influence on olivine dissolution kinetic and acts as a catalyst. Previous studies (Collins et al., 2004; Techer et al., 2001) indicate the same effect on glass dissolution in presence of Li in solution. But Collins et al. (2004) showed that the presence of LiCl in solution could decrease the glass dissolution speed due to possible suppressing silica dissolution and the promoting of silica-rich layer precipitation (Daval et al., 2011, 2013; Hellmann et al., 2003). In our study, the observation of brucite surrounding residual olivine at grain center is in adequation with the observation of Mg-rich layer at olivine grain surface under high alkaline solution (Pokrovsky and Schott, 2000). In presence of a $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Li}^+$ mixture Dove (1999) indicates that the rate of quartz dissolution could be considerably increased. Based on our measurements, we could make the same assumption for

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

olivine alteration in a solution concentrated in Na^+ and in a few amount of Li^+ where Li acts as a catalyst for olivine alteration.

V.B.1.d. Comparison with literature data

Seawater and natural hydrothermal fluids are characterized by very low concentration in FME (Table V.5): $4.5 \mu\text{g g}^{-1}$, 0.14 ng g^{-1} , $0.18 \mu\text{g g}^{-1}$ and 0.3 ng g^{-1} respectively for B, Sb, Li and Cs in seawater, and 44 ng g^{-1} , $2.3 \mu\text{g g}^{-1}$, 0.4 ng g^{-1} respectively for Sb, Li and Cs for Rainbow and Flores mid-oceanic hydrothermal fields (Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002). These concentrations are lower for Logatchev hydrothermal site $3.7 \mu\text{g g}^{-1}$, 0.4 ng g^{-1} , $1.7 \mu\text{g g}^{-1}$ and 51 ng g^{-1} respectively for B, Sb, Li and Cs (Charlou et al., 2002). Note that these hydrothermal fields are characterized by a high temperature of the fluid ($\approx 350^\circ\text{C}$) and are characterized by a low pH (below 5).

Table V.5 : Summary of average concentration of FME in seawater (Charlou et al., 2002, Lee et al., 2010) and Flores, Rainbow and Logatchev (Douville et al., 1999, 2002) hydrothermal vents and in abyssal serpentine (Deschamps et al., 2010; Vils et al., 2008)

Trace element	Seawater ng g^{-1}	Flores ng g^{-1}	Rainbow ng g^{-1}	Logatchev ng g^{-1}	Abyssal serpentine $\mu\text{g g}^{-1}$
B	4865	-	-	3784	47.70
Li	180	2367	2360	1701	2.66
As	-	-	-	2800-4700-	0.31
Sb	0.15	0.38	0.38	0.37	0.18
Cs	0.31	43.86	44.26	51.17	0.11

In this study, the high FME concentration ($200 \mu\text{g g}^{-1}$) in the experimental fluids leads systematically to an experimental solid product with high FME concentration compared to FME-rich serpentine found in natural system except for B.

Few datasets report FME partitioning between solution and mineral. The partitioning of Li between synthetic serpentine (lizardite, antigorite and chrysotile) was measured by Wunder et al. (2009) for temperature between 200 and 400°C . In their system, serpentine contained Al, Mg and Li to promote $\text{Li} + \text{Al} \rightleftharpoons 2\text{Mg}$ substitution mechanism. For chrysotile synthesized at 300°C , they report a very low partition coefficient $D_{\text{ctf/fl}} \approx 0.007$ for a Li concentration in solid of $220 \mu\text{g g}^{-1}$. This

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

value is strongly lower than results obtained in this study for Li ($D_{\text{ctl/fl}} \approx 1$ for a Li concentration in chrysotile of about $250 \mu\text{g g}^{-1}$).

Abyssal serpentine generally contains B values between 10 and $100 \mu\text{g g}^{-1}$ and Li values from 0.001 to $10 \mu\text{g g}^{-1}$ (Kodolányi et al., 2012; Vils et al., 2008). Considering hydrothermal fluids or seawater composition from Douville et al., (2002) as equilibrium fluid and a mean value for abyssal serpentine of 2.6 (Deschamps et al., 2010; Vils et al., 2008) it corresponds to a $D_{\text{serp/fl}}$ in natural environment comprised between 1 and 15 for Li (Table V.6). These results are in the range of $D_{\text{ctl/fl}}$ reported in our study (Table V.1).

Table V.6 : Summary of partition coefficient (concentration in solid/concentration in fluid) obtained in this study (grey) for B, Li, Sb and Cs, considering close to total reaction and estimated partition coefficient considering abyssal serpentinite (A-S) concentrations (Deschamps et al., 2010; Vils et al., 2008, Table V.5) and seawater or hydrothermal fluids as equilibrium fluids (Charlou et al., 2002, Douville et al., 1999, 2002).

Trace element	Partition coefficient (this study)	A-S/Seawater	A-S/Logatchev	A-S/Rainbow
B	0.8	9.80	12.61	-
Li	1.1-2.9	14.74	1.56	1.13
Sb	30	1231.93	492.77	476.88
Cs	1-1.5	359.87	2.15	2.49
As	3.8-8.6		0.067	

No experimental data are reported concerning Sb, As, B and Cs sequestration by serpentine. Kodolanyi et al. (2012) reports Sb and Cs values for various varieties of natural serpentinites (from mid-ocean ridge, passive margin and fore arc environment). Results are comprised between $0.0014 \mu\text{g g}^{-1}$ and $0.155 \mu\text{g g}^{-1}$ for Sb and between $0.0005 \mu\text{g g}^{-1}$ and $1.2 \mu\text{g g}^{-1}$ for Cs. Deschamps et al 2010 report higher values for Sb up to $15 \mu\text{g g}^{-1}$ for serpentine formed after olivine alteration. They also report As concentration for fore-arc serpentinites between $0.5 \mu\text{g g}^{-1}$ and $75 \mu\text{g g}^{-1}$ with most of data around $20 \mu\text{g g}^{-1}$. For As, no data concerning hydrothermal fluids are available and thus no comparison is possible.

Concerning Cs, $D_{\text{serp/fl}}$ is around 350 considering seawater composition and close to 2.5 considering Logatchev or Rainbow hydrothermal fluids composition (Douville et al., 2002, Table V.6). Our experimental conditions are far from conditions

measured in hydrothermal vents, considered as a reference, and the effect of temperature and pH on the kinetic of reaction, phases produce might induce a heterogeneous partitioning of trace elements at the scale of the oceanic lithosphere. Nevertheless the value of 2.5 for Cs partitioning between serpentine and fluid is close to the values obtained in our study (1-1.5) and more favorable to select hydrothermal fluids as good candidates serpentinization reaction (Mével, 2003).

From our data, we highlight that serpentine can incorporate a significant amount of trace element and that secondary trace-element-rich phases could precipitate. The extreme concentrations choosen in this study ($200 \mu\text{g g}^{-1}$ in starting fluid) compared to natural fluids are the first parameter explaining the precipitation of this secondary for Sb-bearing and As-bearing phases. Nevertheless, we highlight that the oxidation of Fe is compensated by the reduction of Sb^{5+} to Sb^{3+} . This has a direct impact on Sb sequestration mechanism and we observed that Sb^{3+} seems not sequestered by serpentine. This statement is independent of Sb concentration in solution and could explain consequent changes of Sb concentrations in natural systems as a consequence of redox conditions changes. For that reason, a more detailed study of oxidation state of trace elements in natural samples is necessary. Mineralogical studies at micro scale are necessary to highlight if microphases are potential carrier of trace elements in natural systems. Li could significantly affect serpentinisation kinetic despite its presence as trace element. Pabst et al., (2011) indicated that Li were concentrated in chrysotile at grains boundaries of mesh in serpentinized rock. This indicates that Li were present at the beginning of peridotite fracturation and mesh development. The Li was preferentially trapped by chrysotile and concentrated in veins but not in mesh center. Here we indicate that Li act as a catalyst for olivine dissolution and could enhance serpentinisation propagation. Distributions of Li were not measured in our samples, but based on kinetic measurements we could imagine that in natural systems, the beginning of olivine fracturation/dissolution is strongly enhanced by Li.

V.B.2. Conclusions

The improvement of analytical methods of trace elements has induced an intense investigation on the FME composition of natural serpentinites. These studies indicated that serpentinites are one of the principal reservoirs of the FME from oceanic ridge to subduction environments, but no study had focused on the partitioning of these trace elements between serpentine and hydrothermal fluid. In this study, we provide new results concerning the sequestration of Li, Sb, As, Sb and Cs during olivine serpentinisation at 200 °C (P_{sat}) in presence of a high alkaline fluid. We indicate that these elements are not sequestered in the same way during serpentinisation reaction and that several factors affected their sequestration. FME partitioning is dependent of the starting grain size and thus is a function of the reaction kinetic and/or size of particles product. However elements in interest are favorably sequestered by alteration product. We indicate that the sequestration of Sb and As are mainly controlled by the precipitation of FME-rich microphase that trap the main proportion of the considered FME. It appears that the change of Sb oxidation state during serpentinisation reaction is the main factor controlling the change of Sb sequestration processes and the precipitation of Sb-rich phases by remobilization of Sb previously adsorbed by serpentine. Under high alkaline conditions, we indicate that Li acts as a catalyst of serpentinisation reaction by accelerating olivine dissolution rate. These results are difficult to compare with natural systems but provide new insights for understanding partitioning of FME by serpentine and study the effect of those elements on serpentinisation processes.

Synthèse de la Partie II

Les résultats obtenus avec nos deux systèmes expérimentaux, montrent que le partitionnement des éléments mobiles durant la formation de serpentine est très différent tant en terme quantitatif que d'un point de vue du mécanisme de partitionnement. De plus, certains éléments mobiles ont un effet conséquent sur la croissance du chrysotile.

Tout en gardant à l'esprit que nos deux systèmes expérimentaux sont très différents, pour pouvoir comparer les résultats obtenus dans cette partie il faut considérer les expériences faites avec une concentration dans le fluide similaire. Il faut donc considérer les expériences faites avec un fluide chargé à $200 \mu\text{g g}^{-1}$ en élément trace. Dans les deux systèmes expérimentaux, un des problèmes soulevé par l'utilisation de cette concentration élevée est la précipitation de phases secondaires porteuses de Sb ou d'As par exemple.

Pour cette concentration, dans le système synthèse, la séquence de partitionnement est : $\text{B} < \text{As} < \text{Li} < \text{Cs} < \text{Sb}$. Dans le système altération la séquence est : $\text{B} < \text{Cs} < \text{Li} < \text{As} < \text{Sb}$. Toutefois, malgré cette différence, en se référant aux expériences faites avec un fluide dopé à $200 \mu\text{g g}^{-1}$ en élément mobile, nous constatons que pour l'antimoine le bore et l'arsenic (considérant la fraction de grains $30\text{-}56 \mu\text{m}$) les coefficients de partage entre la serpentine et le fluide sont relativement proche dans les deux systèmes. En revanche pour ce qui est du lithium et du césium le coefficient de partage est toujours plus faible dans le système altération que dans le système synthèse. Plusieurs paramètres peuvent expliquer ces différences : la température, la dynamique du système (statique/agité), la cinétique et la présence de brucite. Le fait que la brucite piège plus d'arsenic que la serpentine va dans le sens d'un coefficient de partage solide/fluide plus important dans le système altération (≈ 5 contre 2.6). Nous pouvons rajouter comme paramètre expliquant ces différences contrôlant les coefficients de partage, la taille et la morphologie de la serpentine produite, qui est très différente dans les deux systèmes. Ce dernier paramètre a un rôle tout particulier puisque nous avons montré qu'une importante part de la séquestration des éléments mobiles par la serpentine semble se faire par adsorption.

Nous avons de plus montré dans cette double étude que les éléments mobiles peuvent jouer un rôle très important sur la nucléation et la croissance du chrysotile, ce qui résulte en une morphologie et une taille (i.e. une stabilité) différente pour un même temps de réaction. La taille des grains contrôle de façon directe la cinétique de serpentinisation, mais également la taille et la morphologie du chrysotile produit et indirectement le partitionnement des éléments mobiles. L'effet des éléments traces sur la taille et la morphologie du chrysotile dans le système altération n'a pas pu être mis en évidence, en raison de la plus grande complexité du produit d'altération. Cependant au vu des résultats dans le système synthèse (Chapitre IV), il est probable que chaque élément perturbe la nucléation et la croissance du chrysotile ou de la serpentine polygonale dans le système altération (Chapitre V).

Le lithium est le seul élément influençant la cinétique de serpentinisation et ce même à l'état de trace. Ce résultat mérite donc une étude à part entière, afin de caractériser de façon précise le rôle de cet élément, quel que soit le pH de la solution de départ, mais également en fonction de la température. Par-dessus tout, il est nécessaire de déterminer si le lithium influe sur la dissolution de l'olivine ou sur la stabilisation du chrysotile ainsi qu'à partir de quelle concentration cet élément joue un rôle primordial sur la réaction de serpentinisation.

La concentration maximale en élément trace calculée pouvant être piégée durant la synthèse de chrysotile est dans la même gamme pour le lithium, l'arsenic et l'antimoine (ctl_{max} 0,6-0,9 mg g⁻¹). En revanche la séquestration du césium est plus conséquente (ctl_{max} 8,3 mg g⁻¹). A l'opposé la séquestration du bore est beaucoup moins importante (ctl_{max} 0,13 mg g⁻¹) et ne semble pas en relation avec l'avancement de la réaction de serpentinisation. Cependant, les concentrations mesurées/calculées sont comparables avec les concentrations en bore maximales mesurées dans les serpentines abyssales.

Par ailleurs, il est intéressant de caractériser le chemin réactionnel conduisant à la synthèse de chrysotile en présence de ces éléments traces, et notamment du lithium, comme cela a été fait dans le chapitre II, pour caractériser finement l'effet de chaque élément trace sur l'émergence du chrysotile. Ce type de caractérisation a par

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

exemple été fait dans l'étude de Korytkova et al., (2007b) s'intéressant à la synthèse de chrysotile en présence de différentes concentrations en fer, Figure xiv).

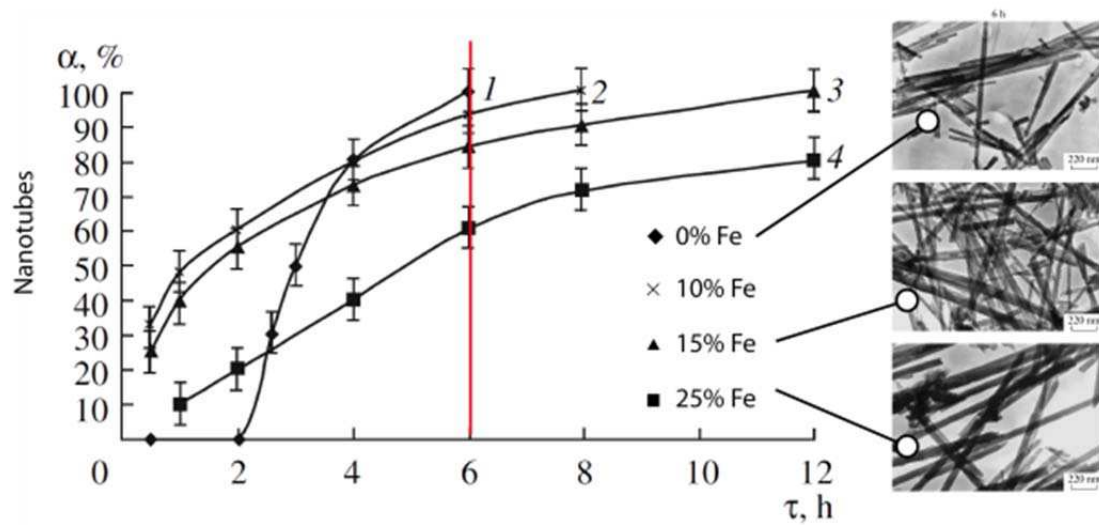


Figure xiv : Représentation, à gauche, de l'évolution de la proportion de nanotubes de chrysotile produits (α %) en fonction du temps de réaction (τ) pour différentes teneurs en fer, et à droite, imageries en microscopie à transmission correspondantes à 6 heures de réaction d'après Korytkova et al., (2007b).

À travers cette étude systématique pour différentes concentrations en élément mobile, il est également possible de caractériser l'effet de chaque élément trace sur l'initiation de la précipitation du chrysotile et non pas seulement l'effet sur le produit à la fin de la réaction.

D'un point de vue général, nous indiquons que la réaction de serpentinisation se trouve grandement complexifiée par la présence de ces éléments chimiques, tant certains jouent un grand rôle sur la cinétique de serpentinisation ainsi que sur la taille et la morphologie du chrysotile. En raison des nombreux facteurs pouvant influencer le partitionnement des éléments mobiles et de la grande variété des systèmes hydrothermaux observés dans la nature, la comparaison avec les données issues d'échantillons naturels est difficile. De plus, peu de sites hydrothermaux ont fait l'objet d'une étude systématique de la teneur en éléments traces dans le fluide et dans les roches. Pour ces raisons, la discussion sur les coefficients de partage est très délicate. Cependant cette étude indique l'importance de l'état d'oxydation de l'antimoine sur son piégeage durant la réaction de serpentinisation. Ce résultat permet de mieux interpréter certaines évolutions de concentrations observées dans la nature si les conditions d'oxydo-réduction sont connues. Les expériences d'altération

en présence d'arsenic montrent le rôle très important des phases ubiquistes de la réaction de serpentinisations comme la brucite sur la séquestration des éléments mobiles. Enfin, l'effet combiné de chaque élément complexifie grandement la réaction et nous avons montré que le lithium était un des éléments clés contrôlant la cinétique de serpentinisation.

Il est alors nécessaire de caractériser le mécanisme de piégeage de chaque élément trace. Plusieurs techniques d'analyses permettant d'explorer l'environnement atomique d'un élément ciblé existent, comme la spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray absorption spectroscopy : XAS) ou l'analyse de la perte en énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy : EELS) transmis lors d'analyse par microscopie électronique à transmission. Ces techniques de spectroscopie haute précision permettent de caractériser l'état d'oxydation d'un élément ainsi que ses atomes voisins et donc d'en déduire sa position dans un minéral.

Nous avons choisi d'effectuer des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X sur les échantillons dopés en As et ceux dopés en Sb au Synchrotron de 3^{ème} génération de Grenoble (ESRF pour European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne BM30B (FAME, pour French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental science).

Système d'analyse synchrotron et absorption des rayons X

Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement électromagnétique très intense appelé rayonnement synchrotron, généré par un instrument éponyme. Au cœur de ce synchrotron un faisceau d'électron est généré puis stocké dans un anneau pseudo-circulaire constitué d'une succession de section de faisceau rectiligne. C'est l'utilisation d'aimants de courbure qui permet de dévier et de freiner le faisceau pour maintenir une forme globale circulaire. La perte d'énergie associée à l'action des aimants de courbure génère un rayonnement utilisé de façon spécifique au niveau des lignes de lumière. Le freinage des électrons produit un rayonnement X dont l'énergie est inversement proportionnelle à la masse des électrons, ce dernier est donc très énergétique.

L'étude de l'absorption des rayons X se décompose en deux étapes : l'étude XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), analyse spectroscopique de la structure d'un élément près du seuil d'absorption des rayons X, et l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) qui consiste à l'analyse spectroscopique de la structure fine étendue autour de l'élément. La ligne de lumière FAME de l'ESRF est dédiée à l'absorption des rayons X sur une gamme d'énergie allant de 4.8 keV (seuil K Ti) à ≈ 39 keV (seuil K du Cs).

Un atome soumis à un rayonnement synchrotron absorbe une certaine quantité de photon X puis éjecte un photo-électron (Figure xv) suivant une onde sphérique dont l'énergie est fonction de l'énergie de liaison initiale de l'électron dans l'atome. Pour retrouver une configuration électronique stable, un électron issu d'une couche électronique plus élevée vient combler l'espace vacant en émettant un photon de fluorescence X. Ce signal peut ensuite être mesuré par un détecteur en fluorescence. L'avantage de cette technique d'analyse effectuée avec ce type de rayonnement est de permettre de filtrer le faisceau incident à une énergie incidente correspondant à un niveau de transition électronique d'un élément chimique (ex. As et Sb).

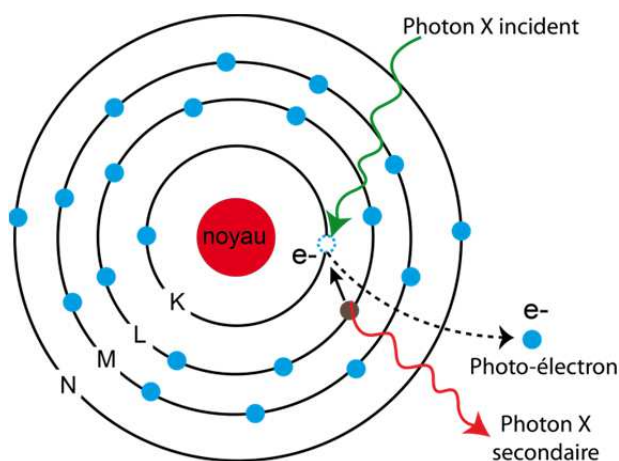


Figure xv: Exemple d'interaction entre un photon X issu du faisceau synchrotron et un atome. L'excitation de l'atome provoque une éjection d'un photo-électron depuis la couche K qui est immédiatement remplacé par un électron d'une couche plus élevée induisant la production d'un photon X secondaire.

Dans le détail, à l'énergie d'absorption d'un élément considéré (en général, on se place au seuil d'ionisation K), la zone XANES du spectre est marquée par un pic d'absorption qui marque la fin de la région dite d'avant-seuil. L'intensité de l'absorption est alors fonction de la quantité de photon issue de l'excitation des

atomes étudiés, cette intensité dépend donc de la concentration de l'élément ainsi que de l'épaisseur et de la porosité de l'échantillon. La zone XANES s'étend sur une zone de quelques dizaines ou centaines d'électron-volts avant les oscillations caractéristiques de la zone EXAFS. La position en énergie du pic d'absorption de la zone XANES est généralement fonction de l'état d'oxydation de l'élément, mais peut être influencée par des effets de symétrie, d'interférences et de structure locale. La position et la morphologie du pic d'absorption sont donc fonction de la phase minérale porteuse de l'élément excité. Pour cette raison, il est toujours nécessaire de mesurer des standards dont l'état d'oxydation et la structure sont bien connus.

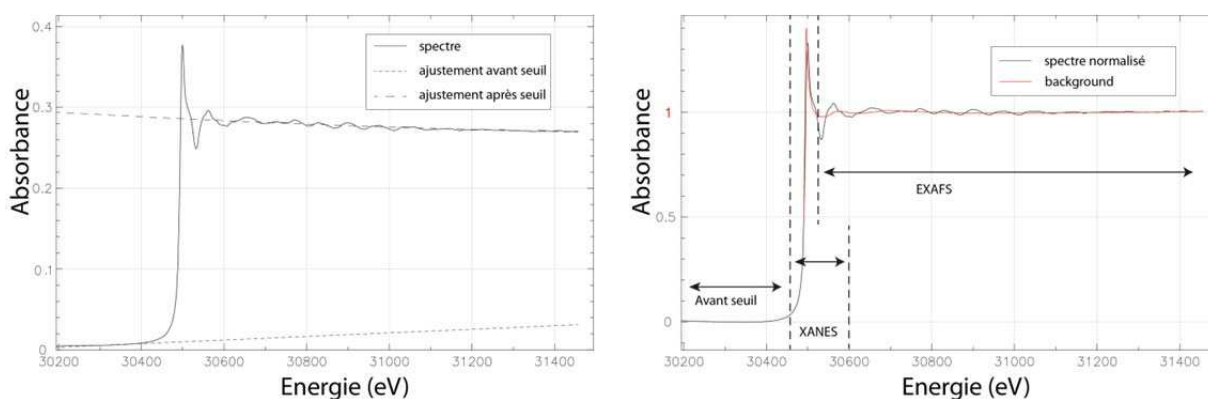


Figure xvi: Exemple de spectre d'absorption au seuil de l'antimoine, à gauche le spectre brut et à droite le spectre normalisé de façon à obtenir un saut d'absorption de 1 et de pouvoir ajuster la fonction « background ».

La zone EXAFS est caractérisée par des oscillations d'amplitudes décroissantes et peut s'étendre sur plus de 1000 eV. La diffraction de l'onde émise par ces photo-électrons par les atomes environnants influence la longueur d'onde de l'onde émise initialement. Le signal mesuré est ainsi fonction du nombre, de la distance et de la nature des atomes environnants.

Le spectre d'absorption complet est corrigé par une fonction linéaire avant et après seuil. Tous les spectres sont normalisés de façon à ce que le saut d'absorption ait une valeur de 1. Ensuite une fonction spline, appelée « background » ou $\chi(E)$, est ajustée sur le spectre, débutant à l'énergie E_0 du seuil d'adsorption correspondant à la moitié du saut d'absorption et passant par les oscillations du signal (Figure xvi). Pour le traitement des données nous avons utilisé le logiciel Athena permettant d'extraire la fonction $\chi(E)$ ainsi que la fonction d'interférence $\chi(k)$ qui se présente sous la forme d'une somme de termes oscillant en fonction du vecteur d'onde k (\AA^{-1}).

Une analyse du signal par transformée de Fourier (FT) de la fonction d'interférence $\chi(k)$ permet de caractériser les contributions des différentes enveloppes atomiques (1^{er} voisin, 2nd voisin ...) entourant l'atome excité. L'amplitude du signal extrait de la transformée de Fourier est proportionnelle au nombre d'atomes voisins et nous renseigne sur les distances interatomiques R en angström, R correspond à la distance entre l'atome excité et les atomes voisins. Notons que la distance interatomique obtenue n'est pas la distance réelle (R vrai) en raison d'un déphasage de rétrodiffusion qui n'est pris en compte que lors du traitement quantitatif des spectres à l'aide des standards. Un filtrage par transformée de Fourier inverse permet de déduire les distances entre l'atome absorbeur et les différents atomes ainsi que le nombre de coordination avec ce dernier.

Sur la ligne de lumière

Le faisceau synchrotron accéléré en amont de la ligne est focalisé au niveau de l'échantillon en utilisant un système de miroir. La taille ($300 \times 200 \mu\text{m}^2$) du faisceau et sa position sont maintenus constants durant toute l'acquisition. Les spectres sont acquis en mode fluorescence en utilisant un double Crystal monochromateur Si (220) et un détecteur Canberra 30 élément résolu en énergie (Proux et al., 2005a, 2005b). Le système est équipé d'un cryostat à hélium permettant de refroidir l'échantillon et de maintenir une température constante de 20 K dans la cellule au niveau de l'échantillon (Figure xvii).

Les échantillons sont broyés puis préparés sous la forme de pastille de 1 mm d'épaisseur et 5 mm de diamètre et enfin placés sur un porte échantillon installé au bout d'une canne introduite dans le cryostat. L'échantillon est tourné de 45° vers le détecteur en fluorescence de façon à exposer sa surface face au détecteur (Figure xvii).

L'acquisition d'un spectre est dépendante de la concentration dans l'échantillon de l'élément ciblé. Typiquement, le temps d'acquisition est de 30 minutes pour les échantillons les plus concentrés et de 2 heures pour les échantillons les plus dilués.

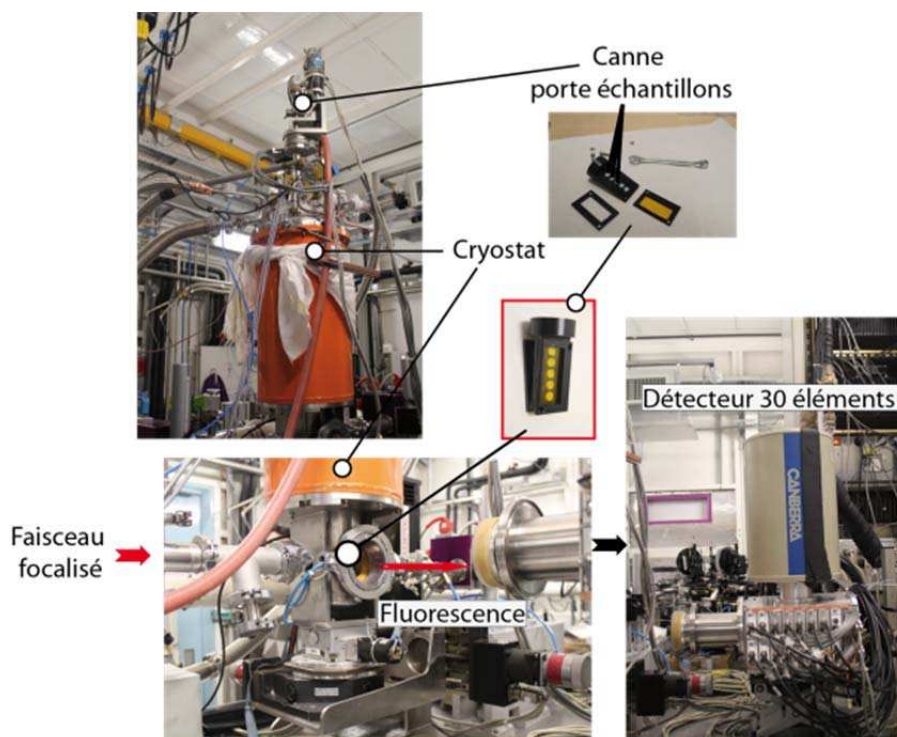


Figure xvii: Illustration de l'installation du système Cryostat/porte-échantillons/détecteur Canberra sur la ligne BM30B du synchrotron de Grenoble.

Résultats

Nous présentons ici uniquement les résultats concernant l'absorption des rayons X au seuil K de l'antimoine (≈ 30492 keV).

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé plusieurs standards afin d'identifier la valence et l'environnement local autour de l'antimoine dans nos produits expérimentaux. Les standards choisis sont de l'antimoine métallique Sb^0 pur à 99.9 %, du chlorure d'antimoine SbCl_3 utilisé comme source d'antimoine lors de nos expériences ainsi qu'un oxyde d'antimoine Sb_2O_3 ; pour ces deux derniers standards, l'antimoine est sous forme Sb^{3+} . Un quatrième standard a été spécialement préparé pour cette réaction. Il s'agit d'un chrysotile pur ayant réagit 24h dans une solution d'eau déionisée chargée à $200 \mu\text{g.g}^{-1}$ d'antimoine. Ce dernier standard constitue une référence pour l'antimoine adsorbé à la surface du chrysotile.

Le pic d'absorption du standard de l'antimoine adsorbé sur du chrysotile est situé à une énergie de 30499 eV, similaire à celle des standards caractérisés par l'antimoine sous sa forme Sb^{3+} (Figure xviii). La transformée de Fourier de la zone EXAFS du standard d'antimoine adsorbé indique la présence de seconds voisins à une

distance, non corrigée des déphasages ($R+\phi$), de 3.2 Å, ne correspondant avec aucun autres standards. Il n'est pas prouvé que ce second pic corresponde à un voisin de l'antimoine dans la structure du chrysotile ou à la présence de précipités secondaires. Le pic d'absorption de l'antimoine dans le standard Sb^0 est situé à une énergie légèrement plus faible (30498 eV). Nous observons de plus une différence de position de E_0 . En effet, dans le cas des standards Sb adsorbés, Sb_2O_3 et SbCl_3 , E_0 est située à 30494.5 eV contre 30492 eV pour le standard Sb^0 (Figure xviii). Nous utiliserons préférentiellement la position de E_0 pour comparer la zone XANES de nos différents spectres.

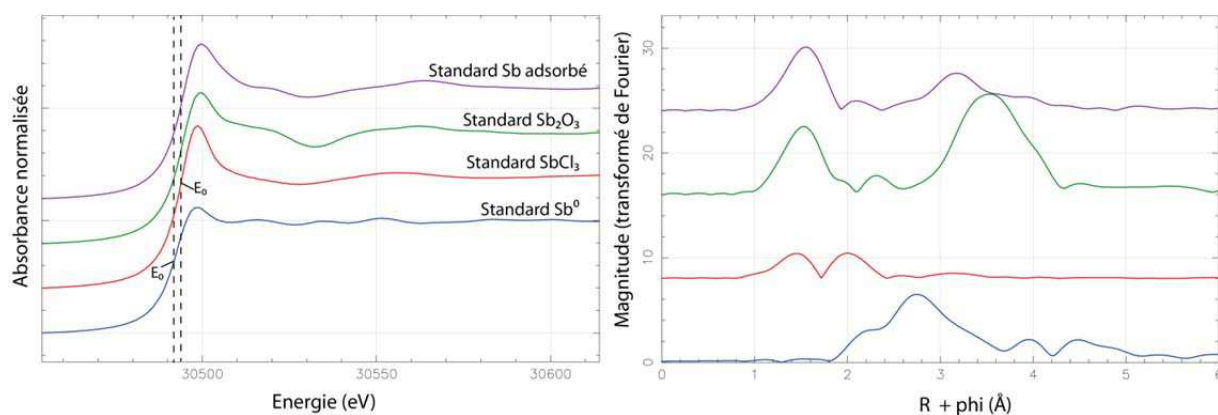


Figure xviii: Spectres d'absorption normalisés des différents standards utilisés pour la caractérisation de l'antimoine (à gauche) et résultats du traitement de la zone EXAFS par transformée de Fourier (à droite).

Synthèse de chrysotile

Les spectres d'absorption obtenus sur les échantillons de chrysotile synthétique, dopés à différentes concentrations en antimoine (Chapitre IV), sont tous caractérisés par un E_0 situés à une énergie supérieure à celle de tous les standards utilisés. Dans le détail, l'énergie E_0 du seuil est de 30497.8 eV pour Sb1, 2, 3 et 4 et $E_0 = 30496.8$ eV pour Sb5 correspondant respectivement à un pic situé à 30502.8 eV et 30502.6 eV (Figure xix). Ce résultat suggère un degré d'oxydation de l'antimoine dans nos échantillons plus élevé que dans les standards caractérisés par de l'antimoine sous sa forme Sb^{3+} . Nous assumons par la suite qu'il s'agit d'antimoine Sb^{5+} malgré l'absence de référence. Notons que l'échantillon le plus dopé est caractérisé par un pic et un seuil situés à une énergie légèrement plus basse, suggérant une composante d'antimoine Sb^{3+} . L'extraction de la composante EXAFS indique une seule contribution des premiers voisins situé à $R+\phi = 1.46$ Å, pour tous les échantillons

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

de la série. L'échantillon Sb5, le plus concentré, est quant à lui caractérisé par une deuxième composante située aux alentours de $R + \phi = 3.2 \text{ \AA}$, correspondant au standard d'antimoine adsorbé. L'ensemble de ces observations indique que l'antimoine se trouve sous une forme oxydée Sb^{5+} durant nos expériences sur la synthèse de chrysotile et qu'il n'est vraisemblablement pas incorporé dans la structure du chrysotile. De plus, à une concentration élevée (ici 200 \mu g g^{-1} dans le fluide), une partie de l'antimoine est caractérisée par une signature spectrale indiquant une seconde composante (Sb5 sur la Figure xix). Cette contribution peut correspondre aux micro-phases porteuses en antimoine observées par MET (Chapitre IV).

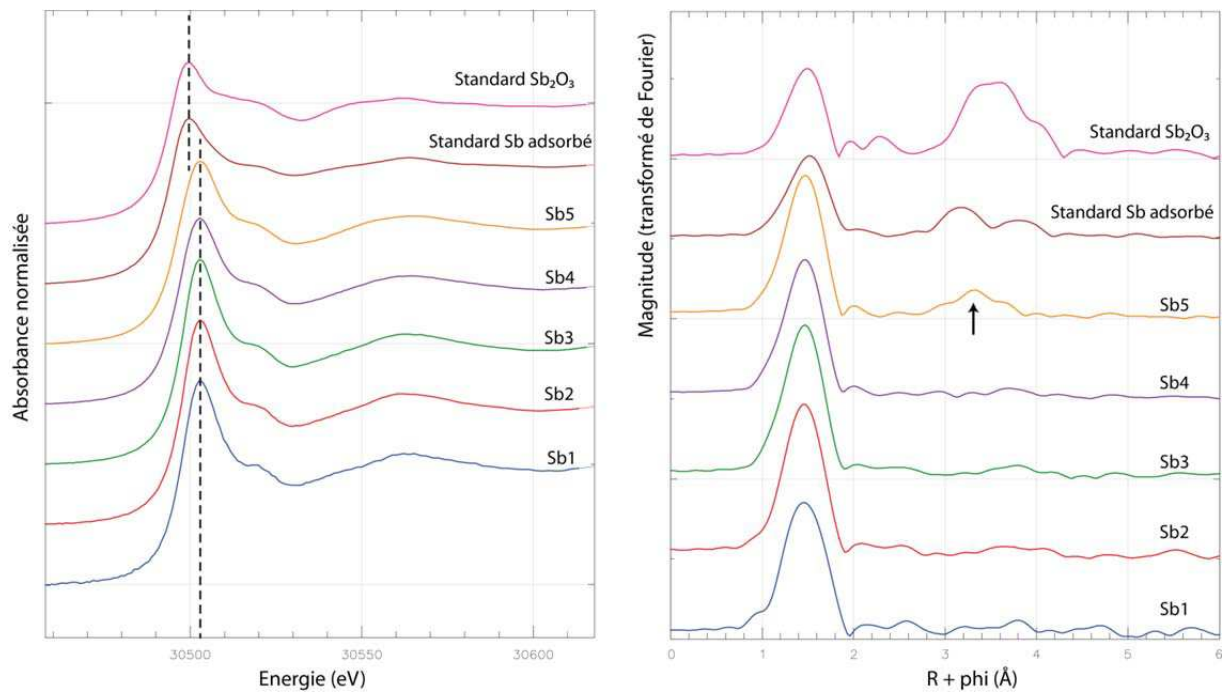


Figure xix: Spectres d'absorption normalisés des différents échantillons dopés à différentes concentrations en antimoine, comparés aux standards d'antimoine Sb_2O_3 et Sb adsorbé (à gauche). Résultats du traitement de la zone EXAFS par transformée de Fourier (à droite), la flèche indique la seconde contribution émergeant dans la synthèse la plus dopée.

Serpentinisation de l'olivine

Concernant les réactions d'altération de l'olivine en présence d'antimoine, tous les échantillons sont également caractérisés par une énergie d'absorption de l'antimoine située à 30502.8 eV , pour une E_0 comprise entre 30498.8 eV pour l'échantillon ayant le moins réagit (OlSb0a) et 30497.7 eV pour l'échantillon ayant le plus réagit (OlSb4a, Figure xxa). Comme dans le cas des synthèses de chrysotile, ces

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

valeurs indiquent un degré d'oxydation de l'antimoine plus élevé que dans les standards utilisés.

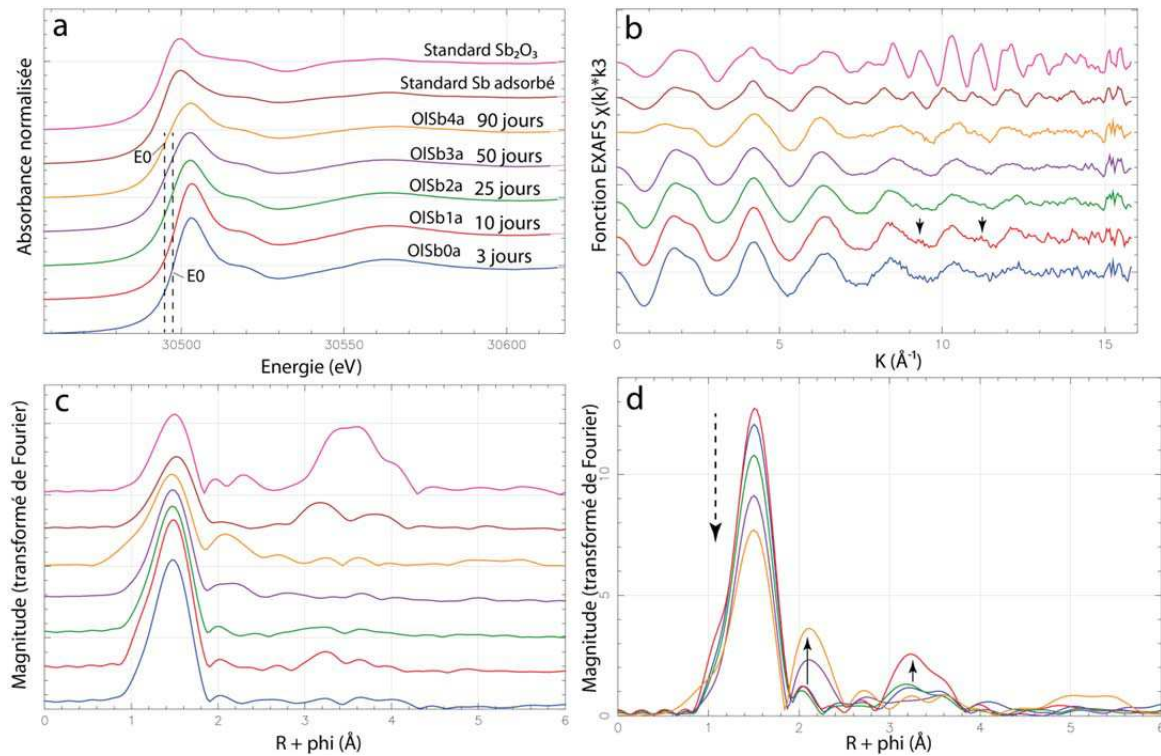


Figure xx: a) Spectres d'absorption normalisés au seuil de l'antimoine des différents échantillons issus de l'altération de l'olivine à différents temps de réaction Sb_2O_3 et Sb adsorbé, b) fonction $\kappa(k)$ de la zone EXAFS, les flèches indiquent la composante induite par les seconds voisins de l'antimoine, et c) résultats du traitement de la zone EXAFS par transformée de Fourier marquée par l'effondrement de la contribution des atomes premiers voisins (d).

Un décalage progressif de E_0 est observé vers les basses énergies créant un épaulement des spectres au niveau du pic d'absorption, qui suggère une réduction d'une partie de l'antimoine au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Tous les échantillons sont caractérisés par des premiers voisins situés à $R+\phi_i = 1.47 \text{ \AA}$. Cependant, la composante pour ce pic, qui est stable pour les deux premiers échantillons de la série, décroît fortement dans les échantillons ayant plus réagi (25 à 50 jours de réaction), jusqu'à être divisée par 2 après 90 jours de réaction et une serpentinisation quasiment totale (Figure xxd). Le spectre d'absorption au seuil de l'antimoine de l'échantillon OISb1a est caractérisé par une deuxième forme d'oscillation, correspondant à des seconds voisins situés à environ $R+\phi_i = 3.2 \text{ \AA}$, comme pour le standard d'antimoine adsorbé. Les deux échantillons ayant le plus réagi sont caractérisés par l'apparition de seconds voisins à $R+\phi_i = 2.08 \text{ \AA}$ ne correspondant à aucun standard.

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

Pour s'assurer du changement de l'état d'oxydation de l'antimoine suggéré plus tôt, nous avons utilisé le premier échantillon de la série (OISb0a) et le standard Sb_2O_3 comme pôles pour modéliser les différents spectres de la série par combinaison linéaire (Figure xxi).

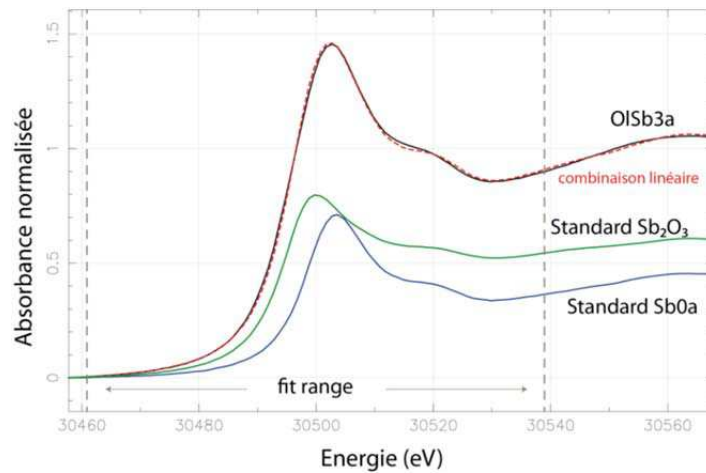


Figure xxi: Exemple de combinaison linéaire réalisée sur l'échantillon OISb3a.

Il apparaît alors clairement qu'une grande partie de l'antimoine (75 %) est réduite sous la forme Sb^{3+} au fur et à mesure de la réaction (Table i).

Table i : Résultats de la combinaison linéaire réalisée sur la série d'altération en présence d'antimoine.

	Composante (%)		Temps de réaction
	OISb0a	Sb_2O_3	(jours)
OISb0a	100	0	3
OISb1a	100	0	10
OISb2a	68	32	25
OISb3a	42	58	50
OISb4a	23	77	90
Sb_2O_3	0	100	-

La réduction de l'antimoine n'intervient pas au début de la réaction de serpentinisation et n'est effective qu'après 10 jours de réaction. Une perspective intéressante serait de multiplier le nombre d'expérience pour préciser à quel moment débute ce phénomène. Les résultats obtenus lors du traitement de la zone EXAFS indiquent une évolution du mode de piégeage de l'antimoine au fur et à mesure de la

réaction de serpentinisation. Cette évolution semble fortement associée à une réduction progressive de l'antimoine.

A l'aide des résultats obtenus dans le Chapitre V, nous estimons qu'en début de réaction l'antimoine est favorablement piégé dans la serpentine. Nous l'observons en bordures de grains d'olivines serpentinisées. Cependant, les résultats EXAFS indiquent que l'antimoine n'intègre pas la structure du chrysotile et reste sous une forme adsorbée.

Au fur et à mesure de la réaction l'antimoine est réduit en Sb^{3+} . Cette réduction de l'antimoine doit répondre à l'oxydation du Fe^{2+} , initialement présent dans l'olivine, en Fe^{3+} intégré à la serpentine, comme cela a été montré précédemment (Chapitres III et V). Dans les échantillons ayant le plus réagit, l'antimoine sous sa forme Sb^{3+} n'est plus piégé par la serpentine (cartographie micro-sonde). En revanche, la précipitation de micro-phases riches en antimoine est effective, ces microphases étant différentes de celles observées dans l'échantillon Sb5 de la série de synthèse. La teneur en antimoine dans la roche totale restant constante ($\approx 2000 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$) entre 25 et 90 jours de réaction, cela suggère que l'antimoine initialement adsorbé par la serpentine est remobilisé pour alimenter la précipitation de ces phases secondaires. La contribution intermédiaire à $3.2 \text{ } \text{\AA}$ observée dans l'échantillon OlSb1a demeure inexpiquée. Elle peut s'apparenter à une adsorption d'antimoine ou à la précipitation de phases secondaires identiques à celles observées dans l'échantillon Sb5, qui seraient remobilisées par la suite.

Deux mécanismes de piégeages semblent donc contrôler le partitionnement de l'antimoine : la précipitation de phases secondaires et l'adsorption de surface.

En considérant que le mécanisme dominant le piégeage des éléments mobiles par la serpentine est l'adsorption, il faut alors considérer qu'aux conditions expérimentées (pH basique), la capacité d'échange cationique (CEC cationic exchange capacity) d'un minéral est maximale (Meunier, 2005). Cette capacité d'échange représente une quantité d'ions (généralement représentée en mili-équivalent : meq pour 100 g de minéral) qui peut être piégée en surface pour compenser les anomalies de charge dans la structure du minéral. Dans notre cas, dans un système dominé par les ions hydroxiles, les liaisons terminales des feuillets de serpentine sont chargées

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

négativement et propices à une plus grande CEC. A l’opposé, en milieu acide, la présence de H^+ en solution induit une protonation des liaisons terminales des feuillets de serpentine. La serpentine aurait donc une CEC réduite, en contrepartie d’une capacité d’échange anionique (AEC pour anionic exchange capacity) accrue. En condition d’électroneutralité, la CEC est équivalente à l’AEC et on considère la capacité d’échange de surface comme nulle (PZC pour point of zero charge, Figure xxii). Pour les phyllosilicates, la PZC est située à un pH inférieur à 8 (Alvarez-Silva et al., 2010). Certaines études tentent de mesurer/calculer la capacité d’échange et la sélectivité cationique des minéraux, en particulier des phyllosilicates (e.g. Kozak and Huang, 1971; Xu and Harsh, 1992).

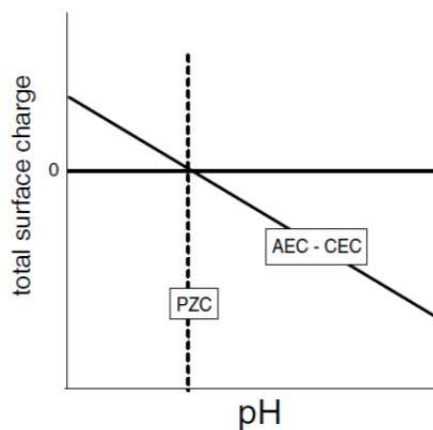


Figure xxii : Représentation de la charge de surface totale d’un minéral en fonction du pH et évolution de la capacité d’échange anionique (AEC) moins la capacité d’échange cationique (CEC). Le point zéro (PZC) correspond à l’égalité entre AEC et CEC, d’après Meunier (2005).

Aux conditions expérimentées, nos déterminations des espèces en solutions (Phreeqc) indiquent que l’arsenic et le bore sont sous forme anionique: H_2AsO^4 et $B(OH)^4$, l’antimoine sous forme $Sb(OH)_3$, et le lithium et le césium sous forme cationique (Li^+ et Cs^+). Sous ces formes, à haut pH, le lithium et le césium sont les deux éléments qui sont les plus favorables à une adsorption de surface, tandis que le bore et l’arsenic ne sont pas favorables à une adsorption en surface de la serpentine. Ce postulat va donc dans le sens d’une plus faible séquestration du bore et de l’arsenic par adsorption, résultant en un coefficient de partage moins important pour ces deux éléments dans en condition alcaline.

Considérant $1000 \mu g g^{-1}$ de lithium adsorbé, la CEC de la serpentine est de $\approx 14 meq.100g^{-1}$, pour $1500 \mu g g^{-1}$ de césium elle serait de $\approx 1 meq.100g^{-1}$. Ces valeurs

Partie II Résultats sur la séquestration des éléments mobiles

sont dans la gamme généralement mesurée (5-100 meq 100g⁻¹, Bergaya and Vayer, 1997; Kozak and Huang, 1971) pour les phyllosilicates sans charges variables. À plus faible pH, la capacité d'adsorption de l'arsenic et du bore serait probablement plus importante du fait d'une AEC plus grande et la CEC du lithium et de l'arsenic serait à l'opposé réduite.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse est la première étude expérimentale à caractériser le partitionnement des éléments traces dits mobiles (Li, B, As, Cs et Sb), durant la formation de serpentine en conditions alcalines. Elle a nécessité la combinaison de nombreuses techniques analytiques de haute résolution pour caractériser finement les produits expérimentaux (minéralogie, composition, propriétés texturales, environnement atomique) et les cinétiques de réaction.

La thermogravimétrie s'est avérée une technique parfaitement adaptée au suivi du degré serpentinisation. L'analyse par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et FEG-MEB/MET fourni l'information complémentaire sur la nature des phases serpentineuses ayant précipitées, leur morphologie et leur taille. La chimie des produits expérimentaux a été caractérisée par ICP-MS et microsonde électronique. Enfin l'état redox du fer a été identifié par spectroscopie Mössbauer et la structure locale de l'antimoine et de l'arsenic ont été analysés par XAS. En se référant aux questions soulevées en début de manuscrit, les résultats obtenus ainsi que les perspectives de ce travail sont récapitulés dans cette dernière partie en faisant le pont avec les observations faites dans les systèmes naturels.

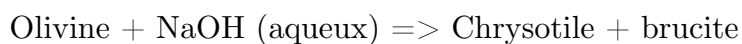
Rôle des conditions physico-chimiques sur la réaction de serpentinisation

Pour cette étude, nous avons développé deux systèmes expérimentaux permettant la formation de serpentine dans des conditions d'alcalinité élevée, qui avaient été rarement expérimentées auparavant en Sciences de la Terre. Ces deux protocoles apportent de nouvelles données sur le chemin réactionnel conduisant à la formation de chrysotile ainsi que sur la cinétique de serpentinisation à haut pH. Nos résultats (Chapitre II et III) confirment la propension de ces conditions à favoriser la vitesse de serpentinisation (Yada and Iishi, 1974).

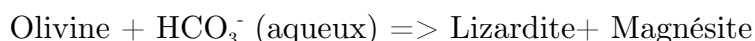
Les expériences de synthèse de chrysotile à partir d'un gel se sont inspirées des développements réalisés en Science des matériaux. En prélevant la solution en cours de réaction, nous avons montré que la précipitation du chrysotile est caractérisée par

un chemin multiphasé et par la précipitation de brucite et d'un cluster ayant une structure de serpentine comme phases transitoires. La nucléation et la croissance du chrysotile remobilise ces phases. Elle est donc caractérisée par un processus de dissolution-précipitation.

A 200 °C et pH alcalin, nous montrons que la serpentinitisation de l'olivine est effective dès le début des expériences. A ces conditions, la cinétique de serpentinitisation, qui suit une loi du second ordre, est très efficace (10 à 15 fois plus rapide qu'à plus faible pH <8) pour des tailles de grains d'olivine <30 µm, 30-56 µm et 56-150 µm. Le mécanisme de serpentinitisation est le résultat d'un couplage entre dissolution de l'olivine et précipitation de chrysotile et de brucite :



Ce résultat est en accord avec les observations indiquant que le chrysotile est le polytype de serpentine stable pour des cinétiques rapides et une forte sursaturation du milieu. Ce processus aboutit au remplacement total de l'olivine en conservant la morphologie du minéral primaire. La précipitation de brucite est favorisée en raison de la grande activité en OH⁻ et de l'excès en magnésium libéré lors de la dissolution de l'olivine (réactions 8 et 9). Cependant, le changement d'alcalinité du fluide (et donc du pH), par l'augmentation de la teneur en ions carbonates, perturbe le mécanisme réactionnel de serpentinitisation et sa cinétique. L'olivine réagit alors pour former de la lizardite et de la magnésite selon une réaction :



Cette réaction est caractérisée par une dissolution de l'olivine et une précipitation des produits déphasés.

Dans nos deux systèmes d'altération il n'y a pas de précipitation de magnétite, un des minéraux secondaires généralement issus de la réaction de serpentinitisation des péridotites. La précipitation de magnétite résulte de l'oxydation partielle du fer ferreux de l'olivine en fer ferrique. Cette oxydation entraîne en parallèle la réduction de l'eau et la production d'hydrogène. La forte compétition entre la précipitation de la brucite/magnésite porteuse de fer et la précipitation de la magnétite mais

également la température relativement faible (200 °C) expliquent l'absence de ce minéral dans nos systèmes expérimentaux (McCollom and Bach, 2009).

Aux conditions alcalines testées, une grande quantité de fer ferrique est piégée par la serpentine, le reste du fer étant largement piégé par la brucite ou par la magnésite sous sa forme ferreuse :

Olivine $\approx 100\%$ *Fe(II)* + NaOH/HCO₃⁻(aqueux)

=> (Serpentine $\approx 20\%$ *Fe(II)*, $\approx 50\%$ *Fe(III)*) + (Magnésite/Brucite $\approx 30\%$ (*Fe(II)*))

Tout comme en condition neutre, la serpentinisation à haut pH possède donc un fort potentiel de réduction du milieu et doit engendrer la production d'hydrogène. La cinétique de serpentinisation étant grandement favorisée, les sites hydrothermaux caractérisés par des fluides à fort pH (>10), et où la présence de serpentine est avérée, semblent constituer des sites idéaux caractérisés par une production d'hydrogène efficace comparée à des sites hydrothermaux où le pH est plus faible et la réaction de serpentinisation plus lente.

Ces résultats forment une base pour renforcer les connaissances et l'interprétation des réactions ayant lieu au niveau des sites hydrothermaux, caractérisés par des fluides à fort pH (>10) et où la présence de serpentine et de carbonate a été observée. Il reste de nombreuses étapes à franchir pour comprendre totalement les mécanismes qui contrôlent la serpentinisation en condition alcaline et des séries d'expériences sur une gamme de pH étendue sont nécessaires.

Les études antérieures (Martin and Fyfe, 1970; Wegner and Ernst, 1983), conduites en condition neutre, indiquent une vitesse de réaction optimale pour des températures comprises entre 250 °C et 300 °C. Ainsi, nous pouvons supposer une cinétique de serpentinisation encore plus rapide dans cette gamme de température en condition alcaline.

Dans ce sens il est nécessaire de réaliser une étude visant à caractériser la cinétique de serpentinisation à haut pH et sur une large gamme de température.

Une perspective essentielle serait d'identifier les sites hydrothermaux caractérisés par un fluide alcalin et des températures comprises entre 200 et 350 °C, ces sites formant potentiellement, pour une même période d'activité, des sources d'hydrogène plus productives que les sites hydrothermaux caractérisés par des pH plus faibles.

Séquestration des éléments mobiles durant la formation de serpentine

Ce travail fournit plusieurs données quantitatives concernant le partitionnement des éléments mobiles entre un fluide et une phase de serpentine (Table ii) dans deux systèmes bien distincts (température, mécanisme et cinétique différente). Pour la plupart des éléments, il s'agit à notre connaissance des premières données de ce type. Nous avons montré que, dans les deux systèmes, le chrysotile est la variété de serpentine quasiment exclusive. En raison de sa structure tubulaire particulière, le chrysotile est un bon candidat pour le piégeage de certains éléments mobiles (ex. Li, Wunder et al., 2010) suggérant que le partitionnement des éléments mobiles par la lizardite ou l'antigorite est différent.

Table ii: Résumé des résultats obtenus au cours de cette thèse sur le partitionnement des éléments mobiles B, Li, Sb, Cs et As (zones grisées), coefficients de partage (concentration dans le solide/concentration dans le fluide) et concentrations maximales calculées $[(\text{ctl})]_{\text{max}}$. Sont présentées à titre de comparaison les concentrations mesurées dans l'eau de mer et différents sites hydrothermaux (Charlou et al., 2002; Douville et al., 2002), les valeurs moyennes mesurées dans les serpentinites abyssales (Deschamps et al., 2013 et références associées) et la gamme des coefficient de partage calculée considérant ces données issues de la littérature.

Element	$[(\text{ctl})]_{\text{max}}$ ng g ⁻¹	Concentrations mesurées					Coefficients de partage (solide/fluide)				
		serpentine abyssales μg g ⁻¹	eau de mer ng g ⁻¹	Flores ng g ⁻¹	Rainbow ng g ⁻¹	Logatchev ng g ⁻¹	altération	synthèse	Serpentine abyssales/ seawater	Serpentine abyssales/ Logatchev	Serpentine abyssales/ Rainbow
B	135	47.70	4865	-	-	3784	0.8	0.3	10-12	12.6	
As	900	0.31	-	-	-	2800-4700	3.8-8.6	2.6	-	0.1	-
Li	705	2.66	180	2367	2360	1701	1.1-2.9	5.9	1-15	1.56	1.13
Cs	8300	0.11	0.31	43.86	44.26	51.17	1-1.5	7.4	2-350	2.15	2.2
Sb	660	0.18	0.15	0.38	0.38	0.37	30	14	480-1200	493	477

Les résultats obtenus durant cette thèse indiquent que les éléments mobiles ont un comportement différent pendant la synthèse de chrysotile et durant la serpentinisation de l'olivine mais qu'ils sont favorablement piégés par le chrysotile

avec des coefficients de partage (solide/fluide) supérieurs à 1, à l'exception du bore (Table ii), pour des concentrations maximales calculées élevées (130 à 8300 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Les coefficients de partage déterminés sont généralement plus faibles que ceux estimés à partir des mesures effectuées sur des échantillons issus de milieux naturels. Ces différences de concentrations et K_D entre nos expériences et les échantillons naturels peuvent s'expliquer par le régime ouvert des fluides hydrothermaux faiblement concentrés en traces ($< 5 \mu\text{g g}^{-1}$). Dans ce système ouvert, l'aspect temporel va jouer un rôle prépondérant sur le piégeage des éléments mobiles. Malgré des concentrations faibles dans les fluides, si la serpentine a un fort potentiel de piégeage des éléments mobiles ($[(\text{ctl})]_{\text{max}}$), et que la réaction est effective suffisamment longtemps, les éléments mobiles vont favorablement se concentrer dans la serpentine. Le bore étant l'élément mobile le plus abondant dans l'eau de mer, si la réaction perdure (le fluide est renouvelé), cet élément sera progressivement enrichi dans la serpentine jusqu'à une concentration maximale estimée à 135 $\mu\text{g g}^{-1}$. Cette concentration est dans la gamme des concentrations maximales observées dans les systèmes naturels (Deschamps et al., 2013).

Notons que nous avons fait le choix de travailler exclusivement en système fermé, dynamique (dans le cas des synthèses) et statique (dans le cas des altérations). Dans ce type de système, les espèces chimiques libérées en solution (Mg et H_2 par exemple) ne sont pas évacuées et certaines phases se retrouvent rapidement sursaturées (ex. chrysotile et brucite) et la production d'hydrogène entraîne de plus une diminution de la fugacité en oxygène, se traduisant par des changements des conditions d'oxydo-réduction plus marquées qu'en système ouvert.

Une perspective intéressante consiste à complexifier les expériences sur le partitionnement des éléments mobiles en travaillant en système ouvert, statique ou dynamique. Ce type de système représenterait de façon plus vraisemblable une boucle hydrothermale active. Dans ce type de systèmes il faudrait travailler avec des concentrations plus faibles (mais dans une gamme analysable) dans le fluide, afin d'identifier l'aspect temporel nécessaire à la fixation des éléments mobiles durant la réaction de serpentinisation.

Outre la voie de l'expérience, une autre piste consisterait à coupler des études analysant le solide et le fluide au niveau de certains sites hydrothermaux où l'accent est mis sur l'étude des éléments mobiles. Cela permettrait d'avoir de réelles données de coefficient de partage pour ces éléments, à confronter aux études expérimentales.

Mécanismes de piégeage des éléments mobiles et effet des conditions expérimentales

Les résultats de cette étude suggèrent, qu'aux conditions expérimentées, la séquestration des éléments mobiles durant les processus de serpentinisation:

- 1) est fortement contrôlée par un mécanisme d'adsorption confirmé indépendamment par XAS pour As et Sb, mais également au vu de la dépendance entre le partitionnement des éléments mobiles et la taille des grains d'olivine,
- 2) évolue en réponse au changement des conditions redox lors de l'avancement de la réaction de serpentinisation. Cela suggère un fort lien entre la teneur et l'état d'oxydo-réduction du fer dans la serpentine et la teneur en antimoine par exemple.
- 3) est influencée par la précipitation de phases secondaires telles la brucite, la magnétite ou le talc qui peuvent être porteuses d'éléments mobiles (ex. As dans la brucite, induisant un K_D plus important) mais également de micro-phases très enrichies en éléments mobiles (As, Sb).
- 4) est suspectée au cœur des nanotubes de chrysotile (Sb).

En conséquence, la séquestration des éléments mobiles doit être hétérogène à l'échelle de la lithosphère océanique, notamment en raison de la grande variété de sources hydrothermales (ride lente ou ride rapide, âge, pH, température, composition du fluide), où la réaction de serpentinisation (cinétique, phases produites, chimie) doit fortement varier. Si le mécanisme dominant le partitionnement des éléments mobiles par la serpentine est l'adsorption il est forcément fonction du pH.

Nos résultats montrent la nécessité d'identifier si des corrélations existent entre la physico-chimie, et notamment le pH, des systèmes hydrothermaux, et le partitionnement des éléments mobiles.

Comme cela a été évoqué, pour l'étude de la cinétique de serpentinisation, le rôle du pH sur la séquestration des éléments mobiles est un point tout particulier à explorer à l'avenir. De plus il est important de déterminer avec certitude le mécanisme de piégeage dominant contrôlant le partitionnement de ces éléments, non seulement en condition alcaline mais également à différent pH. En effet, le pH contrôle, pour chaque élément, quelles espèces dominent en solution, comment elles sont piégées et dans quelles proportions.

Effet des éléments mobiles sur la réaction de serpentinisation

Même à très faible concentration nous montrons que les éléments mobiles, même à l'état de trace ($<0.1\%$) ont un effet très important :

- 1) sur les processus de nucléation et de croissance du chrysotile (ex. Li, As et Sb), induisant une diversification des propriétés texturales des particules précipitantes.
- 2) sur la cinétique de serpentinisation. Pour $200 \mu\text{g g}^{-1}$ de lithium en solution la vitesse de serpentinisation s'en retrouve accélérée 2.7 fois.

Ces points sont à considérer avec attention dans les études visant à prédire la cinétique de réaction ou de croissance cristalline dans un milieu caractérisé par la présence de ces éléments et ce même en quantité infime.

Il nous semble nécessaire d'identifier à partir de quelle concentration le lithium a un réel effet sur la cinétique de serpentinisation.

Afin d'étudier la séquestration des éléments mobiles et leur effet sur les différentes variétés de serpentine, des protocoles de synthèse de lizardite et d'antigorite doivent être développés.

Du devenir des éléments mobiles

Dans le cadre du stage de Master 1 de Romain Kowalski, des expériences ont été conduites à haute température (450 °C) et une pression de 1-4 kbar (Annexe II) en utilisant du matériel préalablement synthétisé, ceci afin de simuler les conditions pouvant régner en contexte de subduction. Ces expériences ont pour but notamment de déterminer :

- 1) le devenir des éléments mobiles, préalablement piégés en conditions hydrothermales (Chapitre IV), lorsque le chrysotile est soumis à des conditions de pression et de température plus importantes,
- 2) les transferts d'éléments mobiles entre le chrysotile pur (Chapitre II) et un fluide chargé en élément mobiles à 450 °C et 1 kbar. Les résultats indiquent que le chrysotile pur est stable aux mêmes conditions.

Nous montrons que le chrysotile pur (homogène en taille et morphologie) reste stable à 450 °C et 1 kbar après 30 jours de réaction. De plus le lithium est facilement mobilisable depuis la phase fluide vers le chrysotile et inversement soulignant toujours un mécanisme d'adsorption (réversibilité des expériences). En revanche, à ces mêmes conditions de pression et température, un chrysotile dopé en éléments mobiles (taille et morphologie hétérogène), est soumis à d'intenses processus de dissolution/précipitation et coexiste avec l'olivine.

Ces premiers résultats mettent en avant le rôle des éléments mobiles depuis la formation de serpentine en conditions hydrothermales jusqu'à la déstabilisation du chrysotile à haute pression et température.

Ces résultats confortent l'idée selon laquelle il est essentiel de conduire des séries d'expériences sur une gamme de pression et de température s'échelonnant sur la totalité du champ de stabilité de la serpentine et ce, en testant individuellement chaque élément mobile.

Le but ultime étant de mettre en regard les résultats obtenus durant cette thèse en laboratoire avec ce qui a initié cette étude, à savoir les observations réalisées en milieu naturel.

Bibliographie

- Agranier A, Lee C-TA, Li Z-XA, Leeman WP. 2007. Fluid-mobile element budgets in serpentinized oceanic lithospheric mantle: Insights from B, As, Li, Pb, PGEs and Os isotopes in the Feather River Ophiolite, California. *Chemical Geology* **245** : 230–241.
- Allen DE, Seyfried Jr W. 2004. Serpentinization and heat generation: constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** : 1347–1354.
- Allen DE, Seyfried WE. 2003. Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges: An experimental study at 400°C, 500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67** : 1531–1542.
- Allwood JM, Cullen JM, Milford RL. 2010. Options for achieving a 50% cut in industrial carbon emissions by 2050. *Environmental science & technology* **44** : 1888–1894.
- Alvarez-Silva M, Uribe-Salas A, Mirnezami M, Finch J. 2010. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique. *Minerals Engineering* **23** : 383–389.
- Anbalagan G, Sivakumar G, Prabakaran AR, Gunasekaran S. 2010. Spectroscopic characterization of natural chrysotile. *Vibrational Spectroscopy* **52** : 122–127.
- Andreani M, Baronnet A, Boullier A-M, Gratier J-P. 2004. A microstructural study of a “crack-seal” type serpentine vein using SEM and TEM techniques. *European Journal of Mineralogy* **16** : 585–595.
- Andreani M, Grauby O, Baronnet A, Muñoz M. 2008. Occurrence, composition and growth of polyhedral serpentine. *European Journal of Mineralogy* **20** : 159–171.
- Andreani M, Luquot L, Gouze P, Godard M, Hoise E, Gibert B. 2009. Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environmental science & technology* **43** : 1226–1231.
- Andreani M, Mével C, Boullier A-M, Escartin J. 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochim. Geophys. Geosyst.* **8** : Q02012.
- Andreani M, Muñoz M, Marcaillou C, Delacour A. 2013. μ XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos* (in press)
- Aumento F, Loubat H. 2011. The Mid-Atlantic Ridge Near 45 °N. XVI. Serpentinized Ultramafic Intrusions. *Can. J. Earth Sci.* **8** : 631–663.
- Auzende AL. 2003. Evolution des microstructures des serpentinites en contexte convergent: effet du degré de métamorphisme et de la déformation. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Auzende A-L, Guillot S, Devouard B, Baronnet A. 2006. Serpentinities in an Alpine convergent setting: Effects of metamorphic grade and deformation on microstructures. *European Journal of Mineralogy* **18** : 21–33.
- Awad A, Koster van Groos AF, Guggenheim S. 2000. Forsteritic olivine: effect of crystallographic direction on dissolution kinetics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64** : 1765–1772.
- Bachu S. 2000. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management* **41** : 953–970.
- Bachu S. 2008. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science* **34** : 254–273.

- Baronnet A, Andréani M, Grauby O, Devouard B, Nitsche S, Chaudanson D. 2007. Onion morphology and microstructure of polyhedral serpentine. *American Mineralogist* **92** : 687–690.
- Baronnet A, Devouard B. 1996. Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine. *Journal of Crystal Growth* **166** : 952–960.
- Baronnet A, Devouard B. 2005. Microstructures of common polygonal serpentines from axial HRTEM imaging, electron diffraction, and lattice-simulation data. *The Canadian Mineralogist* **43** : 513–542.
- Baross JA, Hoffman SE. 1985. Submarine hydrothermal vents and associated gradient environments as sites for the origin and evolution of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **15** : 327–345.
- Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society* **73** : 373–380.
- Béarat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Gormley D, Nunez R, Carpenter RW, Squires K, Wolf GH. 2006. Carbon Sequestration via Aqueous Olivine Mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation. *Environmental Science & Technology* **40** : 4802–4808. DOI: 10.1021/es0523340
- Bebout GE. 1991. Field-based evidence for devolatilization in subduction zones: implications for arc magmatism. *Science* **251** : 413–416.
- Beck P et al. 2010. Hydrous mineralogy of CM and CI chondrites from infrared spectroscopy and their relationship with low albedo asteroids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** : 4881–4892.
- Beinlich A, Austrheim H, Glodny J, Erambert M, Andersen TB. 2010. CO₂ sequestration and extreme Mg depletion in serpentinized peridotite clasts from the Devonian Solund basin, SW-Norway. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** : 6935–6964.
- Bentabol M, Ruiz Cruz MD, Huertas FJ. 2009. Hydrothermal synthesis (200°C) of Co-kaolinite and Al-Co-serpentine. *Applied Clay Science* **42** : 649–656.
- Bergaya F, Vayer M. 1997. CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* **12** : 275–280.
- Berman RG, Engi M, Greenwood HJ, Brown TH. 1986. Derivation of Internally-Consistent Thermodynamic Data by the Technique of Mathematical Programming: a Review with Application the System MgO-SiO₂-H₂O. *Journal of Petrology* **27** : 1331–1364.
- Beruto DT, Botter R. 2000. Liquid-like H₂O adsorption layers to catalyze the Ca (OH)₂/CO₂ solid–gas reaction and to form a non-protective solid product layer at 20° C. *Journal of the European Ceramic Society* **20** : 497–503.
- Bezacier L, Reynard B, Bass JD, Sanchez-Valle C, Van de Moortèle B. 2010. Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **289** : 198–208.
- Blaauw C, Stroink G, Leiper W, Zentilli M. 1979. Crystal-field properties of Fe in brucite Mg (OH)₂. *physica status solidi (b)* **92** : 639–643.
- Blake C, Moore D., Jayko A. 1995. The role of the serpentinite melange in the unroofing of the UHP rocks: an example from the western Alps in Italy. Coleman R.G. and Wang X. (Eds.), *Ultrahigh pressure metamorphism*, Cambridge university press : 182–205.
- Bloise A, Barresse E, Apollaro C. 2009a. Hydrothermal alteration of Ti-doped forsterite to chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen* **185** : 297–304.
- Bloise A, Belluso E, Barrese E, Miriello D, Apollaro C. 2009b. Synthesis of Fe-doped chrysotile and characterization of the resulting chrysotile fibers. *Crystal Research and Technology* **44** : 590–596.

- Bloise A, Belluso E, catalano M, Barrese E, Miriello D, Apollaro C. 2012. Hydrothermal Alteration of Glass to Chrysotile. *Journal of the American Ceramic Society* **95** : 3050–3055.
- Bloise A, Belluso E, Fornero E, Rinaudo C, Barrese E, Capella S. 2010. Influence of synthesis conditions on growth of Ni-doped chrysotile. *Microporous and Mesoporous Materials* **132** : 239–245.
- Boetius A. 2005. Lost City Life. *Science* **307** : 1420–1422.
- Bohn S, Douady S, Couder Y. 2005a. Four sided domains in hierarchical space dividing patterns. *Physical review letters* **94** : 054503.
- Bohn S, Pauchard L, Couder Y. 2005b. Hierarchical crack pattern as formed by successive domain divisions. *Physical Review E* **71** : 046214.
- Bonatti E. 1976. Serpentinite protrusions in the oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **32** : 107–113.
- Bonatti E, Craig Simmons E, Breger D, Hamlyn PR, Lawrence J. 1983. Ultramafic rock/seawater interaction in the oceanic crust: Mg-silicate (sepiolite) deposit from the Indian Ocean floor. *Earth and Planetary Science Letters* **62** : 229–238.
- Bonatti E, Honnorez J, Ferrara G. 1970. Equatorial mid-atlantic ridge: petrologic and Sr isotopic evidence for an alpine-type rock assemblage. *Earth and Planetary Science Letters* **9** : 247–256.
- Bonatti E, Lawrence JR, Morandi N. 1984. Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content. *Earth and Planetary Science Letters* **70** : 88–94.
- Bonfils B, Julcour-Lebigue C, Guyot F, Bodéan F, Chiquet P, Bourgeois F. 2012. Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives. *international journal of Greenhouse Gas Control* **9** : 334–346.
- Bonifacie M, Busigny V, Mével C, Philippot P, Agrinier P, Jendrzewski N, Scambelluri M, Javoy M. 2008. Chlorine isotopic composition in seafloor serpentinites and high-pressure metaperidotites. Insights into oceanic serpentinization and subduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** : 126–139.
- Bowen NL, Tuttle OF. 1949. The system MgO—SiO₂—H₂O. *Geological Society of America Bulletin* **60** : 439–460.
- Cai Q, Lin W-Y, Xiao F-S, Pang W-Q, Chen X-H, Zou B-S. 1999. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous and Mesoporous Materials* **32** : 1–15.
- Cannat M, Mamaloukas-Frangoulis V, Auzende J-M, Bideau D, Bonatti E, Honnorez J, Lagabrielle Y, Malavieille J, Mevel C. 1991. A geological cross-section of the Vema fracture zone transverse ridge, Atlantic ocean. *Journal of Geodynamics* **13** : 97–117. DOI: doi: 10.1016/0264-3707(91)90034-C
- Cannat M, Rommevaux-Jestin C, Fujimoto H. 2003. Melt supply variations to a magma-poor ultra-slow spreading ridge (Southwest Indian Ridge 61° to 69°E). *Geochem. Geophys. Geosyst.* **4** : 9104.
- Capitani G, Mellini M. 2004. The modulated crystal structure of antigorite: the m= 17 polysome. *American Mineralogist* **89** : 147–158.
- Carlson RL. 2001. The abundance of ultramafic rocks in Atlantic Ocean crust. *Geophysical Journal International* **144** : 37–48.
- Caruso LJ, Chernosky J. 1979. The stability of lizardite. *The Canadian Mineralogist* **17** : 757–769.
- Cattaneo A, Gualtieri F, Artioli G. 2003. Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Physics and Chemistry of Minerals* **30** : 177–183.

- Cave R, German C, Thomson J, Nesbitt R. 2002. Fluxes to sediments underlying the Rainbow hydrothermal plume at 36°14' N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66** : 1905–1923.
- Charlou J., Donval J., Fouquet Y, Jean-Baptiste P, Holm N. 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology* **191** : 345–359.
- Chauvel C, Bureau S, Poggi C. 2011. Comprehensive Chemical and Isotopic Analyses of Basalt and Sediment Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* **35** : 125–143.
- Chen M, Wang N, Yu J, Yamaguchi A. 2007. Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials. *Journal of the European Ceramic Society* **27** : 1953–1959.
- Chen Y, Brantley SL. 2000. Dissolution of forsteritic olivine at 65°C and 2<pH<5. *Chemical Geology* **165** : 267–281.
- Chen Z, O'Connor WK, Gerdemann S. 2006. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental progress* **25** : 161–166.
- Cheng C-F, Zhou W, Ho Park D, Klinowski J, Hargreaves M, F. Gladden L. 1997. Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve MCM-41. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** : 359–363.
- Christensen NI. 2004. Serpentinites, peridotites, and seismology. *International Geology Review* **46** : 795–816.
- Cividini D, Lemarchand D, Chabaux F, Boutin R, Pierret M-C. 2010. From biological to lithological control of the B geochemical cycle in a forest watershed (Strengbach, Vosges). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** : 3143–3163.
- Coleman RG. 1971. Plate Tectonic Emplacement of Upper Mantle Peridotites along Continental Edges. *J. Geophys. Res.* **76** : 1212–1222.
- Cölfen H, Mann S. 2003. Higher-Order Organization by Mesoscale Self-Assembly and Transformation of Hybrid Nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition* **42** : 2350–2365.
- Collins C., Ideker J., Willis G., Kurtis K. 2004. Examination of the effects of LiOH, LiCl, and LiNO₃ on alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research* **34** : 1403–1415.
- Compagnoni R, Ferraris G, Mellini M. 1985. Carlosturanite, new asbestiform rock-forming silicate from Val Varaita, Italy. *American Mineralogist* **70** : 767–772.
- Corliss JB. 1971. The Origin of Metal-Bearing Submarine Hydrothermal Solutions. *J. Geophys. Res.* **76** : 8128–8138.
- De Coster M, Pollak H, Amelinckx S. 1963. A study of Mössbauer absorption in iron silicates. *physica status solidi (b)* **3** : 283–288.
- Cressey BA, Whittaker EJW. 1993. Five-Fold Symmetry in Chrysotile Asbestos Revealed by Transmission Electron Microscopy. *Mineralogical Magazine* **57** : 729–732.
- Cressey G, Cressey BA, Wicks FJ, Yada K. 2010. A disc with fivefold symmetry: the proposed fundamental seed structure for the formation of chrysotile asbestos fibres, polygonal serpentine fibres and polyhedral lizardite spheres. *Mineralogical Magazine* **74** : 29–37.
- Daval D, Hellmann R, Saldi GD, Wirth R, Knauss KG. 2013. Linking nm-scale measurements of the anisotropy of silicate surface reactivity to macroscopic dissolution rate laws: New insights based on diopside. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **107** : 121–134.

Daval D, Sissmann O, Menguy N, Saldi GD, Guyot F, Martinez I, Corvisier J, Garcia B, Machouk I, Knauss KG. 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90 °C and elevated pCO₂. *Chemical Geology* **284** : 193–209.

Decarreau A, Vigier N, Pálková H, Petit S, Vieillard P, Fontaine C. 2012. Partitioning of lithium between smectite and solution: An experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **85** : 314–325.

Delmelle M, Gerard A. 1964. Mossbauer effect and ionic character of iron atoms in the orgueil and cold bokkeveld meteorites< effet mossbauer et caractere ionique des atomes de fer dans les meteorites orgueil et cold bokkeveld. 1964 - ntrs.nasa.gov.

DeMets C, Gordon RG, Argus D, Stein S. 1990. Current plate motions. *Geophysical journal international* **101** : 425–478.

Deschamps F. 2010. Caractérisation in situ des Serpentes en Contexte de Subduction - De la Nature à l'Expérience-. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Deschamps F, Godard M, Guillot S, Chauvel C, Andreani M, Hattori K, Wunder B, France L. 2012. Behavior of fluid-mobile elements in serpentines from abyssal to subduction environments: Examples from Cuba and Dominican Republic. *Chemical Geology* **312–313** : 93–117.

Deschamps F, Godard M, Guillot S, Hattori K. 2013. Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* (in press 2013).

Deschamps F, Guillot S, Godard M, Andreani M, Hattori K. 2011. Serpentines act as sponges for Fluid-Mobile-Elements in abyssal and subduction zone environments. *Terra Nova* **23** : 171–178.

Deschamps F, Guillot S, Godard M, Chauvel C, Andreani M, Hattori K. 2010. In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges: Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones. *Chemical Geology* **269** : 262–277.

Devouard B. 1995. Structure et croissance cristalline du chrysotile et des serpentines polygonales

Dheilly R, Tudo J, Sebaïbi Y, Quéneudec M. 2002. Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca (OH)₂. *Construction and Building Materials* **16** : 155–161.

Dick HJB, Lin J, Schouten H. 2003. An ultraslow-spreading class of ocean ridge. *Nature* **426** : 405–412.

Dódony I, Pósfaï M, Buseck PR. 2002. Revised structure models for antigorite: An HRTEM study. *American Mineralogist* **87** : 1443–1457.

Douville E, Charlou J., Oelkers E., Bienvenu P, Jove Colon C., Donval J., Fouquet Y, Prieur D, Appriou P. 2002. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. *Chemical Geology* **184** : 37–48.

Dove PM. 1999. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** : 3715–3727.

Escartin J, Hirth G, Evans B. 2001. Strength of slightly serpentinized peridotites: Implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology* **29** : 1023–1026.

Evans B. 2004. The serpentinite multisystem revisited: Chrysotile is metastable. *international Geology review* **46** : 479–506.

Evans BW. 1977. Metamorphism of alpine peridotite and serpentinite. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **5** : 397.

- Evans BW, Johannes W, Oterdoom H, Trommsdorff V. 1976. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **56** : 79–93.
- Faccenda M, Burlini L, Gerya TV, Mainprice D. 2008. Fault-induced seismic anisotropy by hydration in subducting oceanic plates. *Nature* **455** : 1097–1100.
- Falini G, Foresti E, Gazzano M, Gualtieri AF, Leoni M, Lesci IG, Roveri N. 2004. Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals. *Chemistry – A European Journal* **10** : 3043–3049.
- Falini G, Foresti E, Lesci G, Roveri N. 2002. Structural and morphological characterization of synthetic chrysotile single crystals. *Chem. Commun.* : 1512–1513.
- Falini G, Foresti E, Lesci IG, Lunelli B, Sabatino P, Roveri N. 2006. Interaction of Bovine Serum Albumin with Chrysotile: Spectroscopic and Morphological Studies. *Chemistry – A European Journal* **12** : 1968–1974.
- Fernandez Bertos M, Simons S, Hills C, Carey P. 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *Journal of Hazardous Materials* **112** : 193–205.
- Fischer TP, Marty B. 2005. Volatile abundances in the sub-arc mantle: insights from volcanic and hydrothermal gas discharges. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140** : 205–216.
- Foresti E, Fornero E, Lesci IG, Rinaudo C, Zuccheri T, Roveri N. 2009. Asbestos health hazard: A spectroscopic study of synthetic geoinspired Fe-doped chrysotile. *Journal of Hazardous Materials* **167** : 1070–1079.
- Foresti E, Hochella MF, Kornishi H, Lesci IG, Madden AS, Roveri N, Xu H. 2005. Morphological and Chemical/Physical Characterization of Fe-Doped Synthetic Chrysotile Nanotubes. *Advanced Functional Materials* **15** : 1009–1016.
- Fouquet Y, Charlou J, Ondreas H, Radford-Knoery J, Donval J, Douville E, Apprioual R, Cambon P, Pellé H, Landuré J. 1997. Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36°14' N). *Eos Trans. AGU* **78** : F832.
- Foustoukos DI, Savov IP, Janecky DR. 2008. Chemical and isotopic constraints on water/rock interactions at the Lost City hydrothermal field, 30°N Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** : 5457–5474.
- Fritz B, Clément A, Montes-Hernandez G, Noguera C. 2013. Calcite formation by hydrothermal carbonation of portlandite: Complementary insights from experiment and simulation. *CrystEngComm*, **15**(17), 3392–3401.
- Früh-Green GL, Kelley DS, Bernasconi SM, Karson JA, Ludwig KA, Butterfield DA, Boschi C, Proskurowski G. 2003. 30,000 years of hydrothermal activity at the Lost City vent field. *Science* **301** : 495–498.
- Fryer P. 2002. Recent Studies of Serpentinite Occurrences in the Oceans: Mantle-Ocean Interactions in the Plate Tectonic Cycle. *Chemie der Erde - Geochemistry* **62** : 257–302.
- Garcia B, Beaumont V, Perfetti E, Rouchon V, Blanchet D, Oger P, Dromart G, Huc A-Y, Haeseler F. 2010. Experiments and geochemical modelling of CO₂ sequestration by olivine: Potential, quantification. *Applied Geochemistry* **25** : 1383–1396.
- Gebauer D, Völkel A, Cölfen H. 2008. Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science* **322** : 1819–1822.
- Gerdemann SJ, O'Connor WK, Dahlin DC, Penner LR, Rush H. 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology* **41** : 2587–2593.

- Giammar DE, Bruant Jr RG, Peters CA. 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* **217** : 257–276.
- Godard M, Luquot L, Andreani M, Gouze P. 2013. Incipient hydration of mantle lithosphere at ridges: A reactive-percolation experiment. *Earth and Planetary Science Letters* **371–372** : 92–102.
- Gorczyk W, Guillot S, Gerya TV, Hattori K. 2007. Asthenospheric upwelling, oceanic slab retreat, and exhumation of UHP mantle rocks: Insights from Greater Antilles. *Geophys. Res. Lett.* **34** : L21309.
- Govindaraju K. 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter* **18** : 1–158.
- Grauby O, Baronnet A, Devouard B, Schoumacker K, Demirdjian L. 1998. The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a 3MgO-2SiO₂-excess H₂O gel. presented at the The 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry, Orléans, Abstracts. Terra Nova, supplement. 24 pp.
- Green D. 1973. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters* **19** : 37–53.
- Grobéty B. 2003. Polytypes and higher-order structures of antigorite: A TEM study. *American Mineralogist* **88** : 27–36.
- Grün M, Lauer I, Unger KK. 1997. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Advanced Materials* **9** : 254–257.
- Gualtieri AF, Gualtieri ML, Tonelli M. 2008. In situ ESEM study of the thermal decomposition of chrysotile asbestos in view of safe recycling of the transformation product. *Journal of Hazardous Materials* **156** : 260–266.
- Le Guen Y, Renard F, Hellmann R, Brosse E, Collombet M, Tisserand D, Gratier J. 2007. Enhanced deformation of limestone and sandstone in the presence of high fluids. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012) **112**
- Guillot S, Hattori K, Agard P, Schwartz S, Vidal O. 2009. Exhumation Processes in Oceanic and Continental Subduction Contexts: A Review. In *Subduction Zone Geodynamics* ., Springer Berlin Heidelberg; 175–205.
- Guillot S, Hattori KH, de Sigoyer J, Nagler T, Auzende A-L. 2001. Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth and Planetary Science Letters* **193** : 115–127.
- Hänchen M, Prigione V, Storti G, Seward T, Mazzotti M. 2006. Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90–150° C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et cosmochimica acta* **70** : 4403–4416.
- Hattori K, Guillot S. 2003. Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge. *Geology* **31** : 525–528.
- Hattori K, Guillot S. 2007. Geochemical character of serpentinites associated with high- to ultrahigh-pressure metamorphic rocks in the Alps, Cuba, and the Himalayas: Recycling of elements in subduction zones. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **8** DOI: 10.1029/2007GC001594
- Hattori K, Takahashi Y, Guillot S, Johanson B. 2005. Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69** : 5585–5596.
- Hawkesworth C, Gallagher K, Hergt J, McDermott F. 1993. Mantle and slab contribution in arc magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **21** : 175–204.

- Haymon RM, Fornari DJ, Edwards MH, Carbotte S, Wright D, Macdonald KC. 1991. Hydrothermal vent distribution along the East Pacific Rise crest (9°09'–54' N) and its relationship to magmatic and tectonic processes on fast-spreading mid-ocean ridges. *Earth and Planetary Science Letters* **104** : 513–534.
- Hébert R, Adamson A, Komor S. 1990. Metamorphic petrology of ODP Leg 109, Hole 670A serpentinitized peridotites: serpentinitization processes at a slow spreading ridge environment. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **106**, 109, 103–115. College Station, TX: Ocean Drilling Program.
- Heezen BC, Tharp M, Ewing M. 1959. The floors of the oceans . Geological Society of America
- Hellmann R, Penisson J-M, Hervig R, Thomassin J-H, Abrioux M-F. 2003. An EFTEM/HRTEM high-resolution study of the near surface of labradorite feldspar altered at acid pH: evidence for interfacial dissolution-precipitation. *Physics and Chemistry of Minerals* **30** : 192–197.
- Hilairt N, Reynard B. 2009. Stability and dynamics of serpentinite layer in subduction zone. *Tectonophysics* **465** : 24–29.
- Ho Y-S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* **136** : 681–689.
- Ho Y-S, McKay G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **34** : 451–465.
- Hövelmann J, Austrheim H, Beinlich A, Anne Munz I. 2011. Experimental study of the carbonation of partially serpentinitized and weathered peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75** : 6760–6779.
- Huntzinger DN, Gierke JS, Kawatra SK, Eisele TC, Sutter LL. 2009. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environmental science & technology* **43** : 1986–1992.
- Iyer K, Austrheim H, John T, Jamtveit B. 2008. Serpentinization of the oceanic lithosphere and some geochemical consequences: Constraints from the Leka Ophiolite Complex, Norway. *Chemical Geology* **249** : 66–90.
- James RH, Allen DE, Seyfried W. 2003. An experimental study of alteration of oceanic crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350 °C): Insights as to chemical processes in near-shore ridge-flank hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67** : 681–691.
- Jancar B, Suvorov D. 2006. The influence of hydrothermal-reaction parameters on the formation of chrysotile nanotubes. Available from: <http://iopscience.iop.org/0957-4484/17/1/005>.
- Janecky DR, Seyfried Jr. WE. 1986. Hydrothermal serpentinitization of peridotite within the oceanic crust: Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50** : 1357–1378.
- Jochum KP, Willbold M, Raczek I, Stoll B, Herwig K. 2005. Chemical Characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD-1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G Using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* **29** : 285–302.
- Johannes W. 1968. Experimental investigation of the reaction forsterite + H₂O ⇌ serpentine + brucite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **19** : 309–315.
- Johannes W. 1969. An experimental investigation of the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. *American Journal of Science* **267** : 1083–1104.
- Van Keken PE, Hacker BR, Syracuse EM, Abers GA. 2011. Subduction factory: 4. Depth-dependent flux of H₂O from subducting slabs worldwide. *J. Geophys. Res.* **116** : B01401.

- Kelemen P, Hanghøj K, Greene A. 2003. One view of the geochemistry of subduction-related magmatic arcs, with an emphasis on primitive andesite and lower crust. *Treatise on geochemistry* **3** : 593–659.
- Kelemen PB, Hirth G. 2012. Reaction-driven cracking during retrograde metamorphism: Olivine hydration and carbonation. *Earth and Planetary Science Letters* **345** : 81–89.
- Kelemen PB, Matter J. 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **105** : 17295–17300.
- Kelemen PB, Matter J, Streit EE, Rudge JF, Curry WB, Blusztajn J. 2011. Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **39** : 545–576.
- Kelley DS et al. 2001. An off-axis hydrothermal vent field near the Mid-Atlantic Ridge at 30[deg] N. *Nature* **412** : 145–149.
- Kerrick D. 2002. Serpentinite Seduction. *Science* **298** : 1344–1345.
- King HE, Plümper O, Putnis A. 2010. Effect of secondary phase formation on the carbonation of olivine. *Environmental science & technology* **44** : 6503–6509.
- Knauss KG, Johnson JW, Steefel CI. 2005. Evaluation of the impact of CO₂, co-contaminant gas, aqueous fluid and reservoir rock interactions on the geologic sequestration of CO₂. *Chemical geology* **217** : 339–350.
- Kodolanyi J, Pettke T. 2011. Loss of trace elements from serpentinites during fluid-assisted transformation of chrysotile to antigorite -- An example from Guatemala. *Chemical Geology* **284** : 351–362. DOI: doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.03.016
- Kodolányi J, Pettke T, Spandler C, Kamber BS, Gméling K. 2012. Geochemistry of Ocean Floor and Fore-arc Serpentinites: Constraints on the Ultramafic Input to Subduction Zones. *Journal of Petrology* **53** : 235–270.
- Kogiso T, Tatsumi Y, Nakano S. 1997. Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 1. Experiments and implications for the origin of ocean island basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **148** : 193–205.
- Korytkova E, Brovkin A, Maslennikova T, Pivovarova L, Drozdova I. 2011. Influence of the physicochemical parameters of synthesis on the growth of nanotubes of the Mg₃Si₂O₅(OH)₄ composition under hydrothermal conditions. *Glass Physics and Chemistry* **37** : 161–171.
- Korytkova E, Pivovarova L. 2010. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ hydrosilicates. *Glass Physics and Chemistry* **36** : 53–60.
- Korytkova E, Pivovarova L, Drozdova I, Gusarov V. 2007a. Hydrothermal synthesis of nanotubular Co-Mg hydrosilicates with the chrysotile structure. *Russian Journal of General Chemistry* **77** : 1669–1676.
- Korytkova E, Pivovarova L, Gusarov V. 2007b. Influence of iron on the kinetics of formation of chrysotile nanotubes of composition (Mg, Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ under hydrothermal conditions. *Geochemistry International* **45** : 825–831.
- Korytkova EN, Maslov AV, Pivovarova LN, Drozdova IA, Gusarov VV. 2004. Formation of Mg₃Si₂O₅(OH)₄ Nanotubes under Hydrothermal Conditions. *Glass Physics and Chemistry* **30** : 51–55.
- Korytkova EN, Maslov AV, Pivovarova LN, Polegotchenkova YV, Povinich VF, Gusarov VV. 2005. Synthesis of Nanotubular Mg₃Si₂O₅(OH)₄-Ni₃Si₂O₅(OH)₄ Silicates at Elevated Temperatures and Pressures. *Inorganic Materials* **41** : 743–749.
- Kozak L, Huang P. 1971. Adsorption of hydroxy-Al by certain phyllosilicates and its relation to K/Ca cation exchange selectivity. *Clays Clay Miner* **19** : 95–102.

Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce Jr EL, Sharp DH. 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* **20** : 1153–1170.

Lafay R, Deschamps F, Schwartz S, Guillot S, Godard M, Debret B, Nicollet C. 2013a. High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps. *Chemical Geology* **343** : 38–54.

Lafay R, Montes-Hernandez G, Janots E, Chiriac R, Findling N, Toche F. 2012. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *Journal of Crystal Growth* **347** : 62–72.

Lafay R, Montes-Hernandez G, Janots E, Chiriac R, Findling N, Toche F. 2013b. Nucleation and Growth of Chrysotile Nanotubes in H₂SiO₃/MgCl₂/NaOH Medium at 90 to 300° C. *Chemistry-A European Journal* **19**(17), 5417-5424.

Lagabriele Y, Cannat M. 1990. Alpine Jurassic ophiolites resemble the modern central Atlantic basement. *Geology* **18** : 319–322.

Larachi F, Daldoul I, Beaudoin G. 2010. Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** : 3051–3075.

Larachi F, Gravel J-P, Grandjean BPA, Beaudoin G. 2012. Role of steam, hydrogen and pretreatment in chrysotile gas–solid carbonation: Opportunities for pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **6** : 69–76.

Lee C-TA, Oka M, Luffi P, Agranier A. 2008. Internal distribution of Li and B in serpentinites from the Feather River Ophiolite, California, based on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **9** : Q12011.

Lemarchand D, Cividini D, Turpault M-P, Chabaux F. 2013. Boron isotopes in different grain size fractions: exploring past and present water-rock interactions from two soil profiles (Strengbach, Vosges Mountains). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (in press).

Ligi M, Bonatti E, Bortoluzzi G, Carrara G, Fabretti P, Gilod D, Peyve AA, Skolotnev S, Turko N. 1999. Bouvet Triple Junction in the South Atlantic: Geology and evolution. *J. Geophys. Res.* **104** : 29365–29385.

Ludwig KA, Kelley DS, Butterfield DA, Nelson BK, Früh-Green G. 2006. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70** : 3625–3645.

Macdonald AH, Fyfe WS. 1985. Rate of serpentinization in seafloor environments. *Tectonophysics* **116** : 123–135.

MacKenzie K, McGavin D. 1994. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. Part 8. Chrysotile. *Thermochimica acta* **244** : 205–221.

Macleod G, McKeown C, Hall AJ, Russell MJ. 1994. Hydrothermal and oceanic pH conditions of possible relevance to the origin of life. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **24** : 19–41.

Malthe-Sørenssen A, Jamtveit B, Meakin P. 2006. Fracture patterns generated by diffusion controlled volume changing reactions. *Physical review letters* **96** : 245501.

Malvoisin B, Brunet F, Carlut J, Rouméjon S, Cannat M. 2012a. Serpentinization of oceanic peridotites: 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012) **117**

Malvoisin B, Carlut J, Brunet F. 2012b. Serpentinization of oceanic peridotites: 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* (1978–2012) **117**

- Mamaloukas-Frangoulis V, Auzende J-M, Bideau D, Bonatti E, Cannat M, Honnorez J, Lagabriele Y, Malavieille J, Mevel C, David Needham H. 1991. In-situ study of the eastern ridge-transform intersection of the Vema Fracture Zone. *Tectonophysics* **190** : 55–71.
- Marcaillou C, Muñoz M, Vidal O, Parra T, Harfouche M. 2011. Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300 °C/300 bar. *Earth and Planetary Science Letters* **303** : 281–290.
- Marchesi C, Garrido CJ, Padrón-Navarta JA, Sánchez-Vizcaíno VL, Gómez-Pugnaire MT. 2012. Element mobility from seafloor serpentinization to high-pressure dehydration of antigorite in subducted serpentinite: insights from the Cerro del Almirez ultramafic massif (southern Spain). *Lithos*. (in press).
- Martin B, Fyfe WS. 1970. Some experimental and theoretical observations on the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization. *Chemical Geology* **6** : 185–202.
- Martin W, Baross J, Kelley D, Russell MJ. 2008. Hydrothermal vents and the origin of life. *Nat Rev Micro* **6** : 805–814.
- Matter JM, Kelemen PB. 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. *Nature Geoscience* **2** : 837–841.
- McCaig AM, Harris M. 2012. Hydrothermal circulation and the dike-gabbro transition in the detachment mode of slow seafloor spreading. *Geology* **40** : 367–370. DOI: 10.1130/G32789.1
- McCollom TM, Bach W. 2009. Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73** : 856–875.
- McCollom TM, Seewald JS. 2001. A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65** : 3769–3778.
- McCollom TM, Shock EL. 1998. Fluid-rock interactions in the lower oceanic crust: Thermodynamic models of hydrothermal alteration. *J. Geophys. Res.* **103** : 547–575.
- McDonald A, Scott B, Villemure G. 2009. Hydrothermal preparation of nanotubular particles of a 1:1 nickel phyllosilicate. *Microporous and Mesoporous Materials* **120** : 263–266.
- McDonough W., Sun S-S. 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology* **120** : 223–253.
- Mellini M. 1982. The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism. *American Mineralogist* **67** : 587–59E.
- Mellini M, Ferraris G, Compagnoni R. 1985. Carlosturanite; HRTEM evidence of a polysomatic series including serpentine. *American Mineralogist* **70** : 773–781.
- Mellini M, Zanazzi PF. 1987. Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist* **72** : 943–948.
- Mellini M, Zussman J. 1986. Carlosturanite (not picrolite) from Taberg, Sweden. *Mineralogical Magazine* **50** : 675–679.
- Meunier A. 2005. *Clays*. Book, Springer Berlin Heidelberg New York.
- Mével C. 2003. Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosciences* **335** : 825–852.
- Michael A. V. 2009. Dissolution of olivine during natural weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73** : 6098–6113.
- Mitchell NC, Livermore RA, Fabretti P, Carrara G. 2000. The Bouvet triple junction, 20 to 10 Ma, and extensive transtensional deformation adjacent to the Bouvet and Conrad transforms. *J. Geophys. Res.* **105** : 8279–8296.

- Miyashiro A, Shido F, Ewing M. 1969. Composition and origin of serpentinites from the Mid-Atlantic Ridge near 24 and 30 north latitude. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **23** : 117–127.
- Montes-H G. 2005. Swelling–shrinkage measurements of bentonite using coupled environmental scanning electron microscopy and digital image analysis. *Journal of colloid and interface science* **284** : 271–277.
- Montes-H G, Geraud Y. 2004. Sorption kinetic of water vapour of MX80 bentonite submitted to different physical–chemical and mechanical conditions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **235** : 17–23.
- Montes-Hernandez G, Concha-Lozano N, Renard F, Quirico E. 2009. Removal of oxyanions from synthetic wastewater via carbonation process of calcium hydroxide: Applied and fundamental aspects. *Journal of Hazardous Materials* **166** : 788–795.
- Montes-Hernandez G, Daval D, Chiriac R, Renard F. 2010a. Growth of Nanosized Calcite through Gas– Solid Carbonation of Nanosized Portlandite under Anisobaric Conditions. *Crystal Growth & Design* **10** : 4823–4830.
- Montes-Hernandez G, Pommerol A, Renard F, Beck P, Quirico E, Brissaud O. 2010b. In situ kinetic measurements of gas–solid carbonation of Ca(OH)₂ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell. *Chemical Engineering Journal* **161** : 250–256.
- Montes-Hernandez G, Renard F, Chiriac R, Findling N, Toche F. 2012. Rapid Precipitation of Magnesite Microcrystals from Mg (OH) 2-H₂O-CO₂ Slurry Enhanced by NaOH and a Heat-Aging Step (from ~ 20 to 90° C). *Crystal Growth & Design* **12** : 5233–5240.
- Moody JB. 1976. Serpentinization: a review. *Lithos* **9** : 125–138.
- Normand C, Williams-Jones AE, Martin RF, Vali H. 2002. Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave: Nucleation and growth of serpentine phases. *American Mineralogist* **87** : 1699–1709.
- O’Hanley DS. 1991. Fault-related phenomena associated with hydration and serpentine recrystallization during serpentinization. *The Canadian Mineralogist* **29** : 21–35.
- O’Hanley DS, Chernosky JV, Wicks FJ. 1989. The stability of lizardite and chrysotile. *The Canadian Mineralogist* **27** : 483–493.
- O’Hanley DS, Dyar MD. 1998. The composition of chrysotile and its relationship with lizardite. *Canadian mineralogist* **36** : 727–740.
- O’Hanley DS, Wicks FJ. 1995. Conditions of formation of lizardite, chrysotile and antigorite, Cassiar, British Columbia. *The Canadian Mineralogist* **33** : 753–773.
- Oelkers EH, Gislason SR, Matter J. 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements* **4** : 333–337.
- Okamoto A, Ogasawara Y, Ogawa Y, Tsuchiya N. 2011. Progress of hydration reactions in olivine–H₂O and orthopyroxene–H₂O systems at 250 °C and vapor-saturated pressure. *Chemical Geology* **289** : 245–255.
- Pabst S, Zack T, Savov IP, Ludwig T, Rost D, Vicenzi EP. 2011. Evidence for boron incorporation into the serpentine crystal structure. *American Mineralogist* **96** : 1112–1119.
- Padrón-Navarta J, Sánchez-Vizcaíno VL, Garrido C, Gómez-Pugnaire M, Jabaloy A, Capitani G, Mellini M. 2008. Highly ordered antigorite from Cerro del Almirez HP–HT serpentinites, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **156** : 679–688.
- Palandri JL, Reed MH. 2004. Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems: serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68** : 1115–1133.

- Parkhurst DL, Appelo C. 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations
- Parry ML. (Ed.). 2007. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Vol. 4) . Cambridge University Press.
- Paulick H, Bach W, Godard M, De Hoog JCM, Suhr G, Harvey J. 2006. Geochemistry of abyssal peridotites (Mid-Atlantic Ridge, 15°20'N, ODP Leg 209): Implications for fluid/rock interaction in slow spreading environments. *Chemical Geology* **234** : 179–210.
- Pauling L. 1930. The structure of the chlorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **16** : 578.
- Peacock SM. 1993. Large-scale hydration of the lithosphere above subducting slabs. *Chemical Geology* **108** : 49–59.
- Peacock SM. 1996. Thermal and petrologic structure of subduction zones. *Geophysical Monograph Series* **96** : 119–133.
- Pearce JA. 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. *Orogenic andesites and related rocks* hichester, England: John Wiley and Sons, 528–548.
- Philippot P, Busigny V, Scambelluri M, Cartigny P. 2007. Oxygen and nitrogen isotopes as tracers of fluid activities in serpentinites and metasediments during subduction. *Mineralogy and Petrology* **91** : 11–24.
- Pitman WC, Talwani M. 1972. Sea-Floor Spreading in the North Atlantic. *Geological Society of America Bulletin* **83** : 619–646.
- Plank T, Kelley KA, Murray RW, Stern LQ. 2007. Chemical composition of sediments subducting at the Izu-Bonin trench. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **8**
- Plank T, Langmuir CH. 1993. Tracing trace elements from sediment input to volcanic output at subduction zones. *Nature* **362** : 739–743.
- Plümper O, Røyne A, Magrasó A, Jamtveit B. 2012. The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinitization. *Geology* **40** : 1103–1106.
- Pokrovsky OS, Schott J. 2000. Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64** : 3313–3325.
- Prigiobbe V, Poletti A, Baciocchi R. 2009. Gas–solid carbonation kinetics of Air Pollution Control residues for CO₂ storage. *Chemical engineering journal* **148** : 270–278.
- Proux O, Biquard X, Lahera E, Menthonnex J, Prat A, Ulrich O, Soldo Y, Trévisson P, Kapoujyan G, Perroux G. 2005a. FAME: A new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta* **2005** : 970.
- Proux O, Nassif V, Prat A, Ulrich O, Lahera E, Biquard X, Menthonnex J-J, Hazemann J-L. 2005b. Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator: design and performances. *Journal of synchrotron radiation* **13** : 59–68.
- Putnis A. 2009. Mineral Replacement Reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **70** : 87–124.
- Putnis A, Austrheim H. 2010. Fluid-induced processes: metasomatism and metamorphism. *Geofluids* **10** : 254–269.
- Putnis A, Putnis CV. 2007. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *Journal of Solid State Chemistry* **180** : 1783–1786.

- Putnis A. 2002. Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. *Mineralogical Magazine* **66** : 689–708.
- Ranero CR, Villasenor A, Phipps Morgan J, Weinrebe W. 2005. Relationship between bend-faulting at trenches and intermediate-depth seismicity. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **6** : Q12002.
- Reynard B, Hilairer N, Balan E, Lazzeri M. 2007. Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones. *Geophysical research letters* **34**
- Rondenay S, Abers GA, van Keken PE. 2008. Seismic imaging of subduction zone metamorphism. *Geology* **36** : 275–278.
- Rosso JJ, Rimstidt JD. 2000. A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64** : 797–811.
- Rudge JF, Kelemen PB, Spiegelman M. 2010. A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite. *Earth and Planetary Science Letters* **291** : 215–227.
- Rüpke LH, Morgan J., Hort M, Connolly JA. 2002. Are the regional variations in Central American arc lavas due to differing basaltic versus peridotitic slab sources of fluids? *Geology* **30** : 1035–1038.
- Rüpke LH, Morgan JP, Hort M, Connolly JA. 2004. Serpentine and the subduction zone water cycle. *Earth and Planetary Science Letters* **223** : 17–34.
- Ryan JG, Morris J, Tera F, Leeman WP, Tsvetkov A. 1995. Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth. *Science* **270** : 625–627.
- Sabatino P, Casella L, Granata A, Iafisco M, Lesci IG, Monzani E, Roveri N. 2007. Synthetic chrysotile nanocrystals as a reference standard to investigate surface-induced serum albumin structural modifications. *Journal of Colloid and Interface Science* **314** : 389–397.
- Salters VJ, Stracke A. 2004. Composition of the depleted mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **5**
- Scambelluri M, Bottazzi P, Trommsdorff V, Vannucci R, Hermann J, Gómez-Pugnaire MT, López-Sánchez Vizcaíno V. 2001a. Incompatible element-rich fluids released by antigorite breakdown in deeply subducted mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **192** : 457–470.
- Scambelluri M, Fiebig J, Malaspina N, Müntener O, Pettke T. 2004a. Serpentinite Subduction: Implications for Fluid Processes and Trace-Element Recycling. *International Geology Review* **46** : 595–613.
- Scambelluri M, Müntener O, Ottolini L, Pettke TT, Vannucci R. 2004b. The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. *Earth and Planetary Science Letters* **222** : 217–234.
- Scambelluri M, Philippot P. 2001. Deep fluids in subduction zones. *Lithos* **55** : 213–227.
- Scambelluri M, Rampone E, Piccardo GB. 2001b. Fluid and element cycling in subducted serpentinite: a trace-element study of the Erro-Tobbio high-pressure ultramafites (Western alps, NW Italy). *Journal of Petrology* **42** : 55–67.
- Schmidt K, Koschinsky A, Garbe-Schönberg D, de Carvalho LM, Seifert R. 2007. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. *Chemical Geology* **242** : 1–21.
- Schmidt MW, Poli S. 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters* **163** : 361–379.
- Schrenk MO, Brazelton WJ, Lang SQ. 2013. Serpentinization, carbon, and deep life. *Rev Mineral Geochem* **75** : 575–606.

- Schrenk MO, Kelley DS, Bolton SA, Baross JA. 2004. Low archaeal diversity linked to subseafloor geochemical processes at the Lost City Hydrothermal Field, Mid-Atlantic Ridge. *Environmental Microbiology* **6** : 1086–1095.
- Schroeder T, John BE. 2004. Strain localization on an oceanic detachment fault system, Atlantis Massif, 30°N, Mid-Atlantic Ridge. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **5** : Q11007.
- Schroeder T, John B, Frost BR. 2002. Geologic implications of seawater circulation through peridotite exposed at slow-spreading mid-ocean ridges. *Geology* **30** : 367–370.
- Seifritz W. 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* **345** : 486.
- Seo Y, Jo S-H, Ryu CK, Yi C-K. 2007. Effects of water vapor pretreatment time and reaction temperature on CO₂ capture characteristics of a sodium-based solid sorbent in a bubbling fluidized-bed reactor. *Chemosphere* **69** : 712–718.
- Seyfried Jr W, Pester NJ, Ding K, Rough M. 2011. Vent fluid chemistry of the Rainbow hydrothermal system (36°N, MAR): Phase equilibria and in situ pH controls on subseafloor alteration processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75** : 1574–1593.
- Seyfried Jr WE, Dibble Jr WE. 1980. Seawater-peridotite interaction at 300°C and 500 bars: implications for the origin of oceanic serpentinites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44** : 309–321.
- Seyfried Jr. WE, Foustoukos DI, Fu Q. 2007. Redox evolution and mass transfer during serpentinization: An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71** : 3872–3886.
- Shannon R. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **32** : 751–767.
- Stein S, Stein CA. 1996. Thermo-mechanical evolution of oceanic lithosphere: Implications for the subduction process and deep earthquakes. *Subduction: Top to Bottom, Geophys. Monogr. Ser* **96** : 1–17.
- Stendardo S, Foscolo PU. 2009. Carbon dioxide capture with dolomite: A model for gas–solid reaction within the grains of a particulate sorbent. *Chemical Engineering Science* **64** : 2343–2352.
- Streit E, Kelemen P, Eiler J. 2012. Coexisting serpentine and quartz from carbonate-bearing serpentinized peridotite in the Samail Ophiolite, Oman. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **164** : 821–837.
- Sun P, Grace JR, Lim CJ, Anthony EJ. 2008. A discrete-pore-size-distribution-based gas–solid model and its application to the CaO+ CO₂ reaction. *Chemical Engineering Science* **63** : 57–70.
- Tatsumi Y. 1989. Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones. *Journal of Geophysical Research-Part B-Solid Earth* **94** : 4697–4707.
- Tatsumi Y. 2005. The subduction factory: How it operates in the evolving Earth. *GSA Today* **15** : 4–10. DOI: 10.1130/1052-5173(2005)015<4:TSFHIO>2.0.CO;2
- Techer I, Advocat T, Lancelot J, Liotard J-M. 2001. Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chemical Geology* **176** : 235–263.
- Tenthorey E, Hermann J. 2004. Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: Evidence for limited boron mobility. *Geology* **32** : 865–868.
- Titulaer MK, van Miltenburg JC, Jansen JBH, Geus JW. 1993. Characterization of tubular chrysotile by thermoporometry, nitrogen sorption, drifts, and TEM. *Clays and Clay Minerals* **41** : 496–513.

- Trommsdorff V, Lopez Sanchez-vizcaino V, Gomez-Pugnaire MT. 1998. High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **132** : 139–148.
- Tucholke BE, Lin J. 1994. A geological model for the structure of ridge segments in slow spreading ocean crust. *J. Geophys. Res.* **99** : 11937–11958.
- Turci F, Tomatis M, Lesci IG, Roveri N, Fubini B. 2011. The Iron-Related Molecular Toxicity Mechanism of Synthetic Asbestos Nanofibres: A Model Study for High-Aspect-Ratio Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal* **17** : 350–358.
- Ulmer P, Trommsdorff V. 1995. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science* **268** : 858–861.
- Veblen DR, Buseck PR. 1979. Serpentine Minerals: Intergrowths and New Combination Structures. *Science* **206** : 1398–1400.
- Velbel MA, Ranck JM. 2008. Etch pits on naturally altered olivine from dunites of the Appalachian Blue Ridge Mountains, North Carolina, USA. *Mineralogical Magazine* **72** : 145–148.
- Vils F, Müntener O, Kalt A, Ludwig T. 2011. Implications of the serpentine phase transition on the behaviour of beryllium and lithium-boron of subducted ultramafic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75** : 1249–1271.
- Vils F, Pelletier L, Kalt A, Müntener O, Ludwig T. 2008. The Lithium, Boron and Beryllium content of serpentinized peridotites from ODP Leg 209 (Sites 1272A and 1274A): Implications for lithium and boron budgets of oceanic lithosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72** : 5475–5504.
- Vils F, Tonarini S, Kalt A, Seitz H-M. 2009. Boron, lithium and strontium isotopes as tracers of seawater-serpentinite interaction at Mid-Atlantic ridge, ODP Leg 209. *Earth and Planetary Science Letters* **286** : 414–425.
- Wegner WW, Ernst WG. 1983. Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO–SiO₂–H₂O. *American Journal of Science* **283A** : 151–180.
- Whittaker E. 1956a. The structure of chrysotile. II. Clino-chrysotile. *Acta Crystallographica* **9** : 855–862.
- Whittaker E. 1956b. The structure of chrysotile. III. Ortho-chrysotile. *Acta Crystallographica* **9** : 862–864.
- Whittaker E. 1956c. The structure of chrysotile. IV. Para-chrysotile. *Acta Crystallographica* **9** : 865–867.
- Whittaker E. 1957. The structure of chrysotile. V. Diffuse reflexions and fibre texture. *Acta Crystallographica* **10** : 149–156.
- Whittaker EJW. 1955. A classification of cylindrical lattices. *Acta Crystallographica* **8** : 571–574.
- Wicks F, Plant A. 1979. Electron-microprobe and X-ray microbeam studies of serpentine textures. *The Canadian Mineralogist* **17** : 785–830.
- Wicks F, Whittaker E. 1975. A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *The Canadian Mineralogist* **13** : 227–243.
- Wicks FJ, O’Hanley DS. 1988. Serpentine minerals; structures and petrology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **19** : 91–167.
- Wicks FJ, Whittaker EJW. 1977. Serpentine textures and serpentinization. *Canadian Mineralogist* **15** : 459–488.

- Wicks FJ, Whittaker EJW, Zussman J. 1977. An idealized model for serpentine textures after olivine. *The Canadian Mineralogist* **15** : 446–458.
- Wilson BM. 1989. *Igneous petrogenesis a global tectonic approach*. Chapman & Hall
- Wimpenny J, Gíslason SR, James RH, Gannoun A, Pogge Von Strandmann PAE, Burton KW. 2010. The behaviour of Li and Mg isotopes during primary phase dissolution and secondary mineral formation in basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74** : 5259–5279.
- Wogelius RA, Walther JV. 1991. Olivine dissolution at 25° C: Effects of pH, CO₂, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55** : 943–954.
- Wunder B, Deschamps F, Watenphul A, Guillot S, Meixner A, Romer R, Wirth R. 2010. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **159** : 781–790.
- Wunder B, Schreyer W. 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO–SiO₂–H₂O (MSH). *Lithos* **41** : 213–227.
- Wunder B, Wirth R, Gottschalk M. 2001. Antigorite: Pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *European Journal of Mineralogy* **13** : 485–495.
- Xu T, Apps JA, Pruess K. 2004. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. *Applied geochemistry* **19** : 917–936.
- Xu S, Harsh JB. 1992. Alkali cation selectivity and surface charge of 2: 1 clay minerals. *Clays and Clay Minerals* **40** : 567–567.
- Yada K. 1967. Study of chrysotile asbestos by a high resolution electron microscope. *Acta Crystallographica* **23** : 704–707.
- Yada K. 1971. Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallographica Section A* **27** : 659–664.
- Yada K, Iishi K. 1974. Serpentine minerals hydrothermally synthesized and their microstructures. *Journal of Crystal Growth* **24–25** : 627–630.
- Yada K, Iishi K. 1977. Growth and microstructure of synthetic chrysotile. *American Mineralogist* **62** : 958–965.
- Yada K, Liu W. 1987. Polygonal microstructures of Povlen chrysotile observed by high resolution electron microscopy. Sixth Meet. Europ. Clay. Group (Seville, Spain) **596**
- Yajima T, Ohsumi T, Mizuochi Y, Ninomiya A, Kato T. 2005. - Field study on CO₂ fixation by serpentinite rock-bed. In *Greenhouse Gas Control Technologies 7*, Elsevier Science Ltd: Oxford; 2027–2030. [
- Zeman F. 2008. Effect of steam hydration on performance of lime sorbent for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2** : 203–209.
- Zussman J, Brindley G, Comer J. 1957. Electron diffraction studies of serpentine minerals. *American Mineralogist* **42** : 133–153.

ANNEXE I : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	III
Microscopie :.....	III
Diffraction des rayons X :.....	VI
Spectroscopie Infra Rouge :	VII
Analyse par Thermogravimétrie	VII
Spectroscopie Mossbauer.....	VIII
Analyses géochimiques.....	IX
ANNEXE II: EXPERIENCES A HAUTE TEMPERATURE (450 °C) ET HAUTE PRESSION (1-4 KBAR).....	XIII
ANNEXE III: PUBLICATIONS FINALISEES DURANT CETTE THESE.....	XXI

Annexe I : Préparation et caractérisation des échantillons

Microscopie :

Microscopie optique :

Un aperçu rapide de la texture des grains d'olivines avant et après les réactions d'altération en autoclave est réalisé par observation au microscope optique. Pour ce faire, les grains plus ou moins altérés sont introduits dans une résine époxy (colle + durcisseur) et coulés sur une lame mince ou dans un moule circulaire. L'échantillon ainsi coulé sera ensuite poli à 0.3 μm afin d'obtenir une section plane homogène. Les observations au microscope optique permettent de sélectionner des zones propices à l'observation des produits de réaction à la microsonde électronique.

Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG):

Pour caractériser la morphologie, la taille et la distribution des produits de synthèse visuellement nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage.

Pour ces analyses l'échantillon est dispersé dans une solution d'éthanol dans un bain à ultrason pendant plusieurs minutes. Une goutte de suspension est déposée sur un plot en aluminium qui sera recouvert d'une fine couche de platine pour assurer la conduction des électrons

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un canon à électron à émission de champ (FEG pour Field Emission Gun) pour obtenir des images à plus haute résolution de nos produits qu'avec un MEB classique. L'appareil utilisé est un Zeiss Ultra 55 FESEM du laboratoire CMTC (INPG) avec le soutien de l'ingénieur Frédéric Charlot. Le principe du canon à électrons est d'extraire les électrons d'un matériau conducteur (qui en est une réserve quasiment inépuisable) vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. Le faisceau d'électrons ainsi obtenu est traité par la colonne électronique qui en fait une sonde fine qui balaye l'échantillon. Avec un canon à émission de champ une cathode métallique en forme de pointe très fine permet d'appliquer une tension de plusieurs kilovolts entre cette pointe et l'anode. On produit ainsi un champ électrique très intense à l'extrémité de la cathode d'où les électrons sont extraits.

Annexes I : procédure analytique

Des séries d'analyses semi-quantitative ont pu être réalisées en détection EDS afin d'estimer la répartition du fer entre serpentine et brucite.

Résultats des Analyses semi-quantitative EDS sur les réactions d'altération de l'olivine en présence d'un fluide hautement alcalin chargé en ions hydroxyle (Chapitre III.A).

Species	run	reaction time (days)	Temperature (°C)	Fe	Mg	Si	Fe+Mg	(Fe+Mg)/Si	Mg# Mg/(Fe+Mg)	average Mg#	Rsd Mg#
Bru	2	0.67	200	6.94	36.06	2.96	43.00	14.53	0.84	0.84	0.02
Bru	3	1	200	8.60	37.33	1.28	45.93	35.88	0.81		
Bru	6	10	200	9.04	38.70		47.74	-	0.81		
Bru	6	10	200	7.27	37.27	2.43	44.54	18.33	0.84		
Bru	8	30	200	5.73	36.94	3.93	42.67	10.86	0.87		
Bru	8	30	200	8.47	39.41	0.00	47.88	-	0.82		
Bru	11	66	150	7.48	36.30	2.90	43.78	15.10	0.83		
Bru	11	66	150	8.27	39.66		47.93	-	0.83		
Bru	11	66	150	5.72	42.85		48.57	-	0.88		
Ol	1	0.125	200	2.48	26.78	13.41	29.26	2.18	0.92	0.92	0.02
Ol	1	0.125	200	2.90	26.83	12.85	29.73	2.31	0.90		
Ol	1	0.125	200	3.84	24.41	13.85	28.25	2.04	0.86		
Ol	2	0.67	200	2.14	26.76	13.71	28.90	2.11	0.93		
Ol	2	0.67	200	1.98	27.39	13.43	29.37	2.19	0.93		
Ol	2	0.67	200	1.95	27.00	13.70	28.95	2.11	0.93		
Ol	2	0.67	200	1.99	26.90	13.74	28.89	2.10	0.93		
Ol	2	0.67	200	2.61	26.04	13.80	28.65	2.08	0.91		
Ol	2	0.67	200	2.34	26.98	13.40	29.32	2.19	0.92		
Ol	3	1	200	3.08	25.41	13.82	28.49	2.06	0.89		
Ol	3	1	200	2.33	26.06	14.02	28.39	2.02	0.92		
Ol	3	1	200	2.42	26.30	13.78	28.72	2.08	0.92		
Ol	3	1	200	2.15	26.90	13.61	29.05	2.13	0.93		
Ol	3	1	200	1.78	27.00	13.85	28.78	2.08	0.94		
Ol	3	1	200	1.86	26.46	14.14	28.32	2.00	0.93		
Ol	5	3	200	2.48	26.07	13.89	28.55	2.06	0.91		
Ol	5	3	200	1.90	25.82	14.54	27.72	1.91	0.93		
Ol	5	3	200	2.33	26.77	13.55	29.10	2.15	0.92		
Ol	5	3	200	1.79	26.77	13.99	28.56	2.04	0.94		
Ol	5	3	200	2.99	24.77	14.32	27.76	1.94	0.89		
Ol	6	10	200	1.76	27.13	13.78	28.89	2.10	0.94		
Ol	6	10	200	1.95	27.21	13.57	29.16	2.15	0.93		
Ol	8	30	200	2.17	27.20	13.39	29.37	2.19	0.93		
Ol	11	66	150	2.13	25.97	14.24	28.10	1.97	0.92		
Ol	11	66	150	1.93	27.03	13.71	28.96	2.11	0.93		
Ol	11	66	150	2.05	23.86	15.72	25.91	1.65	0.92		
Ol	11	66	150		28.05	14.63	28.05	1.92	1.00		
Ol	11	66	150	2.90	25.70	13.78	28.60	2.08	0.90		

Annexes I : procédure analytique

(suite) résultats des Analyses semi-quantitative EDS sur les réactions d'altération de l'olivine en présence d'un fluide hautement alcalin chargé en ions hydroxydes (Chapitre III.A).

Species	run	reaction time (days)	Temperature (°C)	Fe	Mg	Si	Fe+Mg	(Fe+Mg)/Si	Mg# Mg/(Fe+Mg)	average Mg#	Rsd Mg#
Ctl	1	0.125	200	2.11	24.55	14.89	26.66	1.79	0.92	0.92	0.04
Ctl	1	0.125	200		26.77	15.49	26.77	1.73	1.00		
Ctl	1	0.125	200		27.51	14.99	27.51	1.84	1.00		
Ctl	2	0.67	200	1.96	23.43	15.01	25.39	1.69	0.92		
Ctl	2	0.67	200	1.81	23.74	15.04	25.55	1.70	0.93		
Ctl	2	0.67	200	1.82	24.75	15.31	26.57	1.74	0.93		
Ctl	3	1	200	2.73	22.50	16.06	25.23	1.57	0.89		
Ctl	5	3	200	1.82	23.99	15.82	25.81	1.63	0.93		
Ctl	6	10	200	1.86	23.66	16.01	25.52	1.59	0.93		
Ctl	6	10	200		23.92	17.39	23.92	1.38	1.00		
Ctl	8	30	200	1.62	24.96	15.34	26.58	1.73	0.94		
Ctl	8	30	200	1.72	23.85	16.01	25.57	1.60	0.93		
Ctl	8	30	200	2.12	24.84	15.01	26.96	1.80	0.92		
Ctl	11	66	150		24.36	17.09	24.36	1.43	1.00		
Ctl	11	66	150		23.86	17.42	23.86	1.37	1.00		
Ctl	11	66	150		24.05	17.30	24.05	1.39	1.00		
Ctl	11	66	150	1.63	25.72	14.82	27.35	1.85	0.94		
Ctl	11	66	150		29.41	23.95	29.41	1.23	1.00		
Ctl	11	66	150	2.32	24.10	15.33	26.42	1.72	0.91		
Ctl+Bru	4	2	200	4.89	29.24	9.76	34.13	3.50	0.86	0.87	0.01
Ctl+Bru	5	3	200	5.28	33.07	6.89	38.35	5.57	0.86		
Ctl+Bru	8	30	200	4.99	34.94	5.88	39.93	6.79	0.88		
Ctl+Bru	11	66	150	4.83	30.99	19.49	35.82	1.84	0.87		
Ctl+Bru	11	66	150	4.89	37.84	4.03	42.73	10.60	0.89		

Résultats des Analyses semi-quantitative EDS sur les réactions d'altération de l'olivine en présence d'un fluide hautement alcalin chargé en ions carbonate (Chapitre III.B).

Species	run	reaction time (days)	Temperature (°C)	Fe	Mg	Si	Fe+Mg	(Fe+Mg)/Si	Mg# Mg/(Fe+Mg)	average Mg#	Rsd Mg#
Ctl	17	10	200	3.44	22.74	15.88	26.18	1.65	0.87	0.86	0.02
Ctl	17	10	200	4.21	21.45	16.09	25.66	1.59	0.84		
Ctl	17	10	200	4.08	21.24	15.78	25.32	1.60	0.84		
Ctl	17	10	200	3.06	22.71	16.16	25.77	1.59	0.88		
Ctl	20	60	200	3.36	22.65	15.99	26.01	1.63	0.87		
Ctl	20	60	200	3.80	22.78	15.61	26.58	1.70	0.86		
Ctl	20	60	200	3.06	22.98	15.98	26.04	1.63	0.88		
Ctl	20	60	200	3.06	22.98	15.98	26.04	1.63	0.88		
Mt	17	10	200	7.18	42.82	0.00	50.00	-	0.86	0.85	0.03
Mt	17	10	200	7.43	40.41	0.00	47.84	-	0.84		
Mt	17	10	200	5.55	43.70	0.00	49.25	-	0.89		
Mt	17	10	200	7.79	42.21	0.00	50.00	-	0.84		
Mt	17	10	200	6.71	43.29	0.00	50.00	-	0.87		
Mt	20	60	200	6.51	42.79	0.00	49.30	-	0.87		
Mt	20	60	200	8.94	39.16	0.00	48.10	-	0.81		
Mt	20	60	200	6.76	43.24	0.00	50.00	-	0.86		
Mt	20	60	200	9.73	36.84	0.00	46.57	-	0.79		
Mt	20	60	200	6.79	41.07	0.00	47.86	-	0.86		
Mt	20	60	200	8.06	39.83	0.00	47.89	-	0.83		

Microscopie électronique à Transmission (MET)

Comme pour les analyses au MEB-FEG, certains échantillons ont été dispersés dans une solution d'éthanol pour des analyses au MET. La suspension est déposée sur un support consistant en une grille de cuivre recouverte d'une membrane formvar trouée et d'un film de carbone. L'échantillon dispersé est observé avec un microscope JEOL 2100F de 200 kV microscope équipé avec un canon à émission de champ permettant d'atteindre une résolution de 1.8 Å. Les cartographies chimiques sont obtenues avec le détecteur de rayons-x (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) en utilisant le mode « scanning » (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy).

Diffraction des rayons X :

Pour une caractérisation qualitative des phases minérales présentes dans nos produits de synthèses nous réalisons des analyses sur poudre par Diffraction des Rayon X (XRPD) au

laboratoire ISTerre. Nous utilisons nos échantillons broyés positionnées et tassés dans un porte-échantillon circulaire de 5 mm ou 2 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur.

L'analyseur utilisé est un faisceau X monochromatique ayant pour source un filament de cuivre avec un courant de 40 KeV et une intensité de 40 mA. Le détecteur est un Siemens D5000. Le système étant un 2θ , l'analyseur et le détecteur se déplacent simultanément suivant une gamme d'angle 2θ allant de 5 à 90° avec un pas de 0.04°. La détermination des phases minérales se fait à l'aide du logiciel Eva à la fin de l'acquisition qui dure plusieurs heures (en général 4 heures). Ce logiciel référence les angles de diffraction de la plupart des espèces minérales connues.

La diffraction des rayons X ne permet pas d'identifier précisément quel polymorphe de la serpentine est présent dans la préparation en revanche elle permet de se rendre compte de quelles phases ont été formées. Pour certaines synthèses, en utilisant des fichiers de structures minéralogique de référence, une modélisation par la méthode Rietveld permet d'estimer quantitativement la proportion de chaque phase.

Spectroscopie Infra Rouge :

Pour l'acquisition des spectres infrarouge nous avons utilisé le microscope IR HYPERION 3000 en transmission de l'Institut de planétologie et d'astrophysique de Grenoble (IPAG, France). Le faisceau IR a été focalisé à travers un objectif 15× et le spot de l'objectif est de 50*50 μm^2 . Les spectres sont mesurés avec une résolution de 4 cm^{-1} avec un détecteur MCT refroidi par azote liquide. 320 scans sont effectués.

Les échantillons doivent être fins (inférieurs à 10 μm) et plats pour éviter d'obtenir une saturation des bandes d'absorption et des effets de diffusion.

La préparation des échantillons consiste à écraser une matrice de grains entre 2 morceaux (feêtres) de Bromure de potassium (K-Br). La fenêtre ayant le maximum de matériel est utilisée pour l'analyse. A cause de la forte absorption des rayons du milieu des infrarouges par le K-Br, les mesures ne couvrent que la bande de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} .

Analyse par Thermogravimétrie

Les analyses thermo-gravimétriques ont été réalisées au laboratoire des Multimatériaux et interfaces de Lyon en utilisant un TGA/SDTA 851° Mettler Toledo instrument. Les mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes : une masse d'échantillon d'environ 10 mg placée dans des creusets en alumine de 150 μl . La chauffe est

réglée à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sous un flux d'atmosphère inerte de N_2 à 50 ml min^{-1} . La perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et les effets thermiques associés ont été obtenus par analyses thermogravimétrique (TGA) et analyses thermiques dérivée (DTA). Dans le but d'identifier les différentes étapes de perte de masse, la dérivée (DTG) de la TGA est systématiquement utilisée car elle donne une indication directe de la vitesse de perte de masse et le maximum de cette vitesse. Le système a été calibré en termes de masse et de température en utilisant un oxalate de calcium comme échantillon de calibration. Le point de fusion de 3 éléments (indium, aluminium et cuivre) obtenu a été utilisé pour calibrer la température.

Spectroscopie Mossbauer

Pour l'acquisition des spectres Mössbauer, 100mg de produits ont été broyés et placés dans un porte échantillon spécifique. Les spectres Mössbauer du ^{57}Fe ont été mesurés à 77°K et 300°K , en utilisant une source de ^{57}Co . Découverte en 1958 par Rudolf Mössbauer cette méthode spectrométrique résulte de l'absorption et de la ré-émission résonante d'un rayonnement gamma par le noyau d'un atome dans un solide. L'effet Mossbauer est la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie de l'état fondamental et de l'état excité du noyau excité. Cette technique permet d'accéder aux propriétés structurales et magnétiques d'un matériau. Dans notre cas cette technique permet de déterminer la valence du fer et ses différentes composantes dans le produit issu de la serpentinisation de l'olivine. Les analyses ont été réalisées au Mans, avec la collaboration d'Antoine Gehin (ISTerre) et Jean-Marc Grenèche (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, La Mans).

Analyses géochimiques

Préparation des échantillons pour les analyses utilisant la spectrométrie de masse (MS) à source plasma produit par un couplage inductif (ICP):

Attaque des échantillons :

Il s'agit d'une attaque classique en Savilex. Dans le détail, nous pesons les échantillons dans des réservoirs en téflon ($\approx 10\text{mg}$ par échantillon) puis nous humidifions l'échantillon avec 25 gouttes de HNO_3 (N14*). Pour cette attaque à l'HF nous laissons les échantillons sur plaque chauffante pendant un minimum de 24h. Nous laissons s'évaporer l'acide et stockons hors plaque chauffante le résidu solide. Nous réalisons ensuite une attaque à l' HNO_3 suivant la même procédure. A la fin de la deuxième attaque les échantillons peuvent être stockés à secs en attente pour la dilution.

Dilution des échantillons :

Nous attaquons le résidu solide avec une solution d' HNO_3 7N pendant quelques minutes sur plaque chauffante pour obtenir une bonne dilution. On transvase la solution dans un pilulier vide que l'on complète avec l'acide. Il faut s'assurer d'avoir bien pesé chaque pilulier qui servira de récipient de stockage pour chaque échantillon pour calculer précisément la dilution effectuée. La solution mère ainsi préparée peut être stockée pendant plusieurs mois au frigidaire.

Pour la préparation de la solution fille il faut prélever une quantité calculée de solution mère (suivant la dilution finale souhaitée) et y ajouter une solution de spike (300mg pour une solution finale de 40ml dans notre cas) puis laisser s'évaporer.

Le jour de l'analyse il faut diluer le résidu solide dans une solution de HNO_3 2 % +20 gouttes de HF et laisser 15 minutes sur plaque chauffante pour une bonne dilution, transvaser dans un nouveau pilulier et compléter avec l'acide comme pour la solution mère.

L'ensemble de la procédure est résumée dans un schéma page suivante.

Standards artificiels :

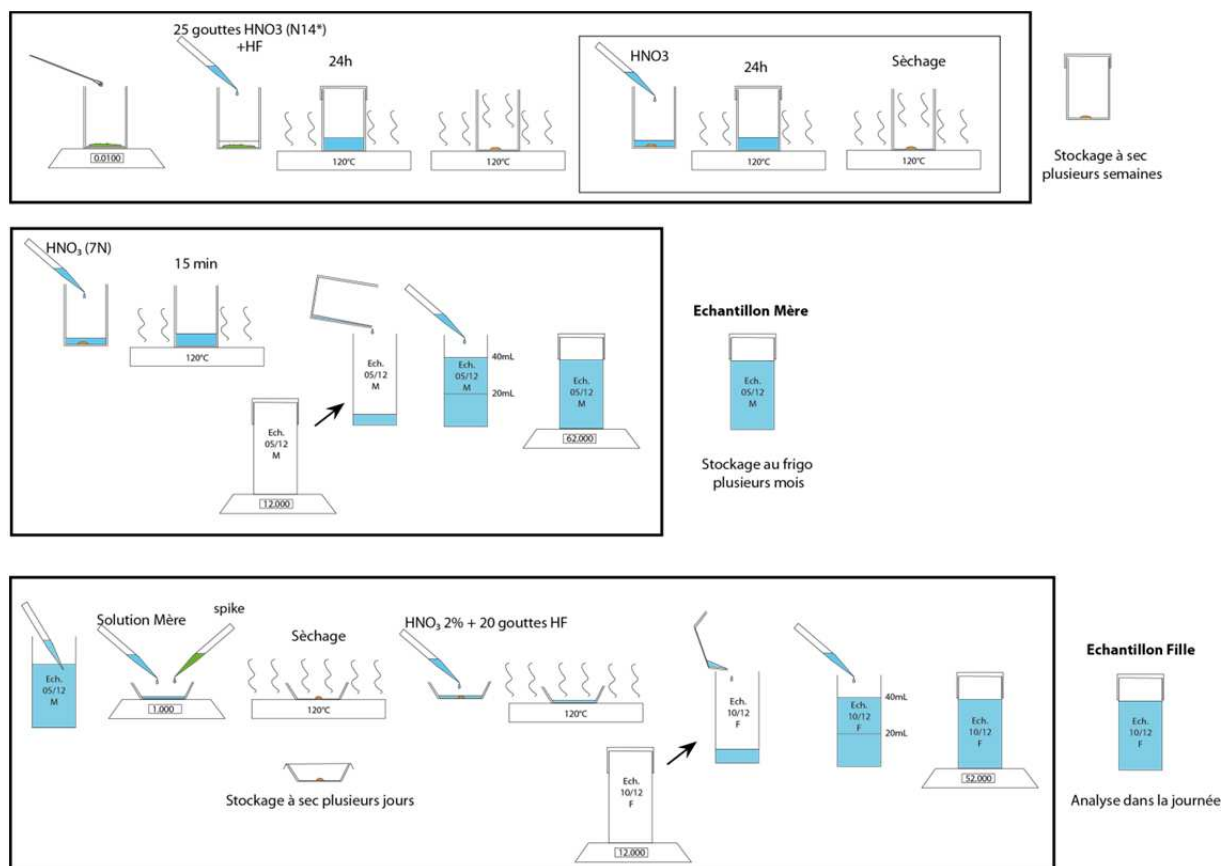
3 standards artificiels ont été préparés pour l'analyse des éléments traces considérés dans cette étude afin de couvrir la gamme supposée de concentration dans les échantillons. Les standards ont été préparés avec la même matrice de magnésium et silicium. Les concentrations en élément trace dans chaque standard étaient les suivantes:

Annexes I : procédure analytique

	Mg	Si	As	Sb	Li	B
Std 1	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.05 $\mu\text{g g}^{-1}$
Std 2	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$
Std 3	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	1 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.001 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.001 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.001 $\mu\text{g g}^{-1}$	0.001 $\mu\text{g g}^{-1}$

Les standards de roches, les échantillons ainsi que les standards artificiels ont tous été spiké. Des solutions d'interférences sont analysées pour permettre la correction des interférences sur les éléments Ga, As et sur les terres rares. Les échantillons sont dilués entre 20 000 et 200 000 fois suivant les concentrations attendues, le BR24 est dilué à 5000

Spike utilisé: Be, Ge, In, Tm, Bi.



Schématisation de la préparation des échantillons pour analyses par ICP-MS.

Le spectromètre utilisé pour les analyses est un ICP-MS 7500ce. Des séries d'analyses de 20 échantillons intercalées de blancs, de lavage et de standards sont préparés. La limite de détection classiquement obtenue pour l'analyse de nos échantillons est de 50 ng g^{-1} pour Sb et Cs et $\approx 200 \text{ ng g}^{-1}$ pour Li et As. Et la reproductibilité est inférieure à 1.5 %

Préparation des échantillons pour les analyses par spectrométrie d'émission atomique (AES) à source plasma produit par couplage inductif (ICP):

Les fluides récupérés des expériences sont directement stockés au réfrigérateur après avoir été acidifié avec une goutte d'HCl.

Comme la matrice principalement composé de Na est très concentré et risquerait d'endommager le spectromètre les fluides sont dilués 100 fois grâce à un dilueur automatique mais également manuellement pour certains échantillons afin de valider la dilution automatique. 10 standards avec des concentrations variant de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ à 50 ng g^{-1} en élément traces (Li, Sb, As et B) ont été préparés dans une matrice à 0.1 M de Na.

Le spectromètre utilisé est un ICP-AES Varian 720ES doté d'une pompe péristaltique 12 rouleaux avec vitesse variable correspondant à un flux de 0 à 8 ml min^{-1} suivant le diamètre du tuyau de pompe. Une fois nébulisé le transfert de l'aérosol entre la chambre de nébulisation et la torche plasma est assuré par un tuyau résistant à tout type de matrice. L'appareil est muni d'un détecteur à dispositif de transfert de charges (CCD pour Charge Coupled Device) permettant l'acquisition des raies d'émission de 72 éléments analysables. Le temps d'analyse par échantillon et pour les lavages intercalés est généralement de 30 secondes. La limite de détection classique est de l'ordre de 50 ng g^{-1} .

Annexe II: expériences à haute température (450 °C) et haute pression (1-4 kbar)

A grande échelle, les éléments mobiles ne sont pas tous piégés par la serpentine de la même manière et sont donc libérés à des conditions (pression et température) et dans des proportions différentes, comme cela est suggéré par les observations d'échantillons naturels (Deschamps et al., 2013; Hattori and Guillot, 2007; Scambelluri et al., 2004).

Pour caractériser le devenir des éléments traces lorsque la serpentine est soumise à des conditions de température et de pression plus forte, des expériences utilisant le matériel dopé en éléments mobiles, préalablement synthétisés, sont nécessaires. Ces expériences permettent de simuler les transformations/réactions se déroulant au niveau des zones de subduction et de quantifier la proportion d'éléments remis en solution, par exemple lors de la transition chrysotile → antigorite ou lors de la déserpentinisation lors de la réaction chrysotile → olivine.

Pour ces quelques expériences réalisées à haute température (450°C) et pression (1-4 kbar) nous avons utilisé des autoclaves à joints froids. A l'intérieur de ce type d'autoclave la pression est ajustée par injection d'un fluide depuis une ligne hydrothermale dont on peut contrôler la pression. Sur ce type de ligne tous les raccordements se font par un système de joints coniques. Comme dans les autres systèmes expérimentaux chaque autoclave cylindrique de 3,5 cm de diamètre est disposé dans un four indépendant. Pour éviter toute contamination entre l'eau permettant le maintien de la pression dans l'autoclave et l'échantillon, ce dernier est disposé dans une capsule étanche. Les capsules que nous avons utilisées sont composées d'or pur (99,99%). Ce matériau inerte très déformable évite toute contamination extérieure et permet un bon transfert de la pression hydraulique à l'intérieur de la capsule. Pour la préparation des capsules nous utilisons des morceaux de tube en or d'un diamètre interne/externe de 4.4/4.8mm et d'environ 35mm de long. La première extrémité de la capsule est soudée à l'arc électrique, l'échantillon et le fluide y sont insérés puis la capsule est fermée en soudant la deuxième extrémité. Le système pour la soudure est suffisamment précis pour éviter toute sublimation de l'échantillon. La capsule est ensuite insérée dans l'autoclave puis celui-ci est verrouillé et installé dans le four dont la température et la puissance de chauffe sont contrôlées informatiquement. La température de l'autoclave est contrôlée par un thermocouple positionné sur l'autoclave au niveau où la capsule a été disposée. L'autoclave

Annexes II : Expériences en autoclave à joint froid

est raccordé à la ligne hydrothermale et lorsque l'étanchéité du dispositif est assurée le four est allumé puis la température est programmée suivant les conditions choisies et la pression dans l'autoclave est ajustée en conséquence. Le système expérimental est schématisé Figure xxii. A la fin de chaque expérience, le four est arrêté, puis refroidi par air comprimé pour figer les réactions en cours. Lorsque la température est retombée à température ambiante la pression dans l'autoclave et dans la ligne hydrothermale est ramenée à l'ambient, l'autoclave est déconnecté de la ligne puis ouvert. La capsule est récupérée puis ouverte pour la récupération des produits expérimentaux. La quantité de fluide étant infime, la capsule est ouverte dans un bécher et l'ensemble du contenu est directement dilué dans une quantité d'eau déionisée correspondant à une dilution du fluide de la capsule de ≈ 100 . L'ensemble est centrifugé et le fluide est récupéré pour des analyses à l'ICP-AES. Le solide est séché 24 heures à l'étuve à 80°C pour les analyses futures.

Cette annexe présente les résultats du stage de Master 1 de Romain Kowalski (promotion 2012/2013), encadré à l'ISTerre. Dans le cadre de son stage, nous avons décidé de réaliser quelques expériences en autoclave à joints froids, afin de caractériser le partitionnement des éléments mobiles entre serpentine et fluide à haute température (450°C) et haute pression (1-4 kbar). Le principal objectif de cette étude est d'aborder la réversibilité du processus de partitionnement, en utilisant un système chrysotile dopé/fluide pur ou chrysotile pur/fluide dopé (Table 1). Pour ce faire, nous avons utilisé du chrysotile pur, synthétisé suivant le protocole décrit en Chapitre II et du chrysotile dopé à $1115\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ de lithium (Li5), synthétisé dans le cadre de l'étude présentée dans le Chapitre IV. Le rapport fluide/solide de 6.7 permet à la fois d'avoir une quantité de fluide suffisante pour des analyses chimiques en fin d'expérience et d'avoir quasiment la même quantité de lithium dans les deux systèmes.

Afin de s'intéresser au partitionnement de tous les éléments, nous avons réalisé une synthèse de chrysotile dopé avec les cinq éléments mobiles qui font l'objet de notre étude, en utilisant un fluide chargé à $200\text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ en Li, B, As, Cs et Sb.

En parallèle, des tests de synthèse de chrysotile à partir du gel ainsi que d'altération d'olivine ($< 30\text{ }\mu\text{m}$) ont été réalisés dans le champ de stabilité de l'antigorite (450°C et 4 kbar, expérience E et F, Table 1).

Pour réaliser ces quelques expériences à plus haute température et pression, nous avons utilisé des autoclaves à joints froids dont une représentation schématique est présentée

Annexes II : Expériences en autoclave à joint froid

en Figure 1. Durant ce stage, en raison de problèmes analytiques pour l'analyse chimique du solide, seuls les résultats concernant le lithium ont pu être conservés (expériences B et D).

Table 1 : Synthèse des conditions d'expérimentations testées dans cette étude.

Run	Solide (s)	Fluide (f)	Température (°C)	Pression (kbar)	rapport f/s
A	Chrysotile	1M NaOH + Li, Sb, Cs, As, B à 200 $\mu\text{g g}^{-1}$	450	1	6.7
B	Chrysotile	1M NaOH + Li à 200 200 $\mu\text{g g}^{-1}$	450	1	6.7
C	Chrysotile dopé en Li, Sb, Cs, As, B	1M NaOH	450	1	6.7
D	Chrysotile Li5 (1115 $\mu\text{g g}^{-1}$)	1M NaOH	450	1	6.7
E	Olivine (<30 μm)	1M NaOH	450	4	6.7
F	$\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3$	1M NaOH	450	4	6.7

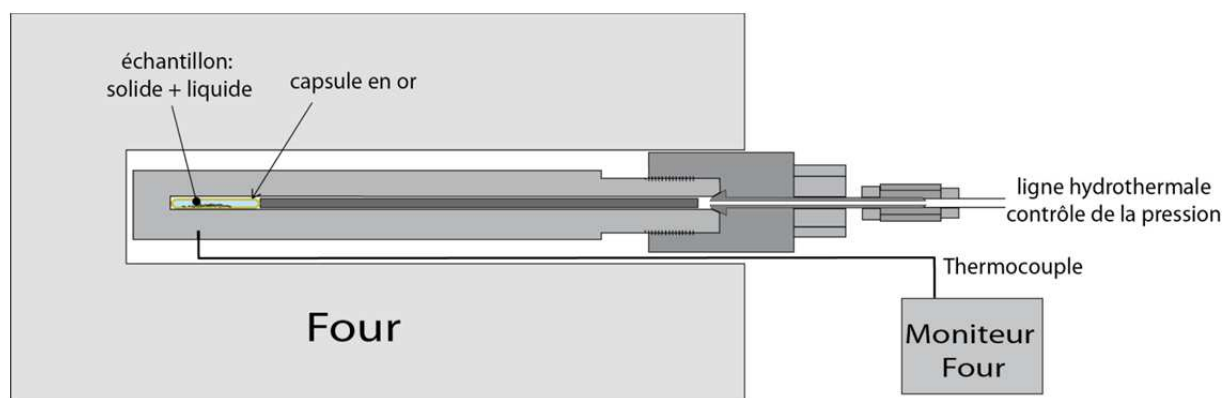


Figure 1: Schématisation de l'installation d'une expérience conduite dans des autoclaves à joints froids.

La synthèse de serpentine, en partant d'un gel dans ces conditions et en système statique, n'a pas été possible. Nous avons constaté qu'une grande quantité de réactant (Silicagel et chlorure de magnésium) était encore présente à l'ouverture de la capsule et seule la précipitation de talc a été constatée.

Comme cela est observé en conditions neutres, à cette température élevée, la vitesse d'altération de l'olivine est beaucoup plus lente et, contrairement aux observations à 200 °C après un mois de réaction, la quantité de serpentine ayant précipité est estimée à moins de 10%. En revanche, la précipitation de magnétite a été constatée (Figure 2).

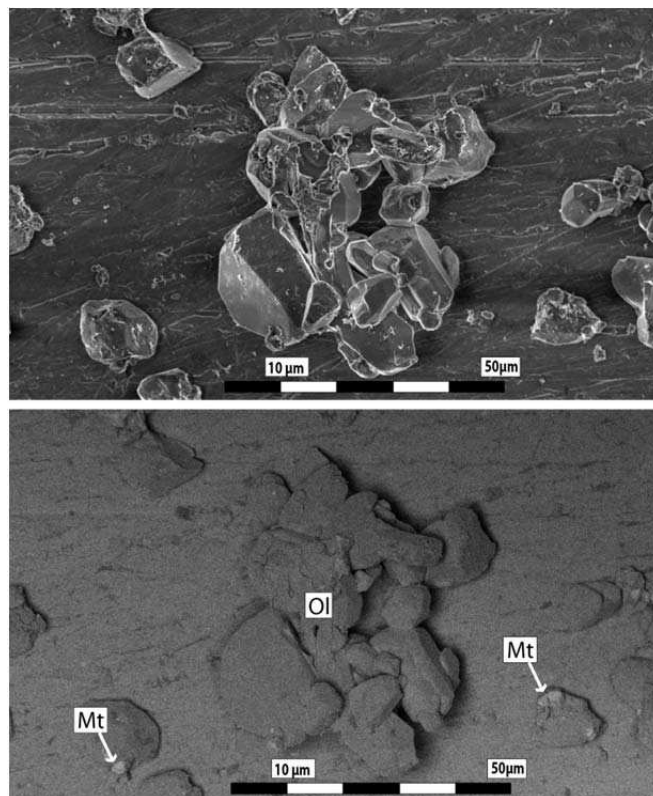


Figure 2: Exemple d'image réalisée au microscope électronique à balayage sur un amas d'olivine (Ol) après 30 jours de réaction à 450 °C et 4 kbar, en haut en électron secondaire et en bas, en électron rétro-diffusé (BSE), révélant la présence de magnétite (Mt).

Les résultats importants de cette étude concernent les expériences partant de chrysotile préalablement synthétisé suivant le protocole décrit dans le Chapitre II. En effet, dans le système chrysotile dopé/fluide pur (tests C et D), la présence des éléments traces joue un rôle très important sur la stabilité du chrysotile lorsque celui-ci est soumis à des conditions de pression et de température plus importantes.

En effet, après un mois de réaction, dans le cas d'un chrysotile dopé avec les cinq éléments traces considérés, les observations par microscopie électronique montrent une croissance exceptionnelle des fibres de chrysotile (Figure 3) et la précipitation d'olivines secondaires pluri-micrométriques (confirmées par diffraction des rayons X, Figure 4).

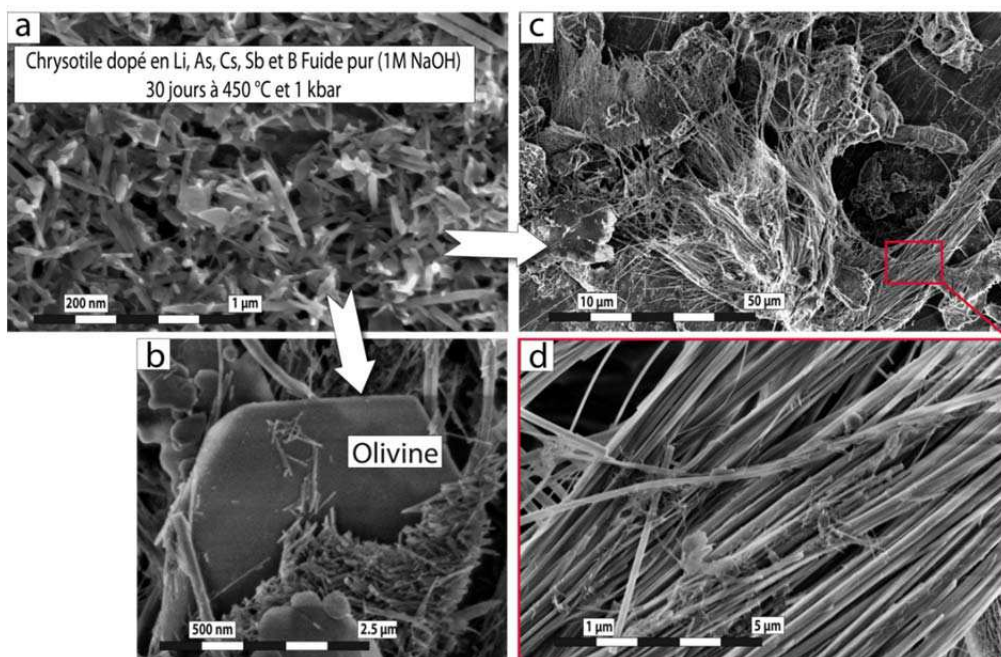


Figure 3: Imagerie en microscope électronique à balayage a) du chrysotile dopé en Li, B, As, Cs et Sb et b-c) du résultat de l'expérience C après 30 jours à 450 °C et 1 kbar en présence d'un fluide chargé à 1 M de NaOH et d) focus sur le chrysotile fibreux.

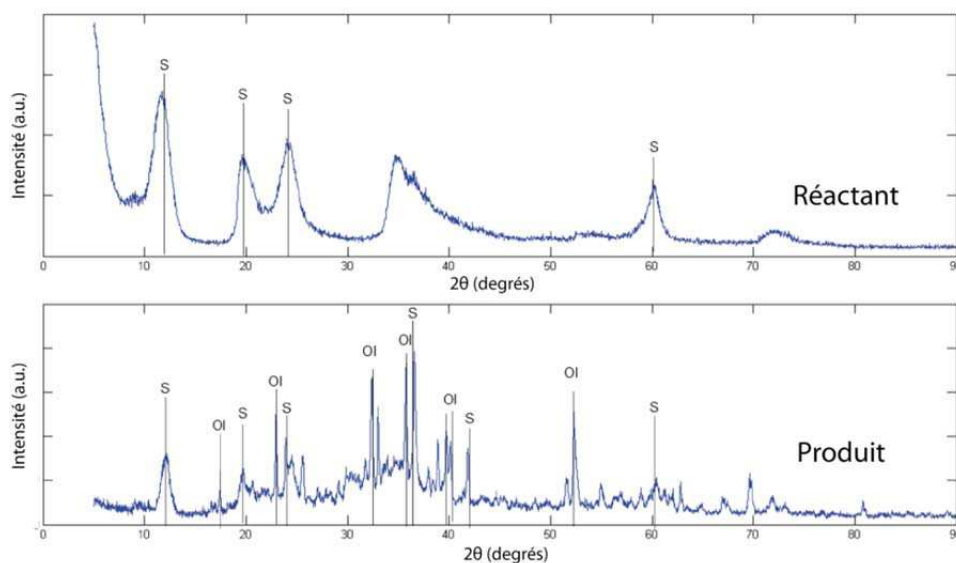


Figure 4: Diffractogrammes du chrysotile dopé en éléments mobiles (réactant en haut) et du produit de réaction de l'expérience C (produit, en bas), après 30 jours à 450 °C et 1 kbar en présence d'un fluide chargé à 1 M de NaOH. S : serpentine, ol : olivine.

Ces résultats indiquent d'importants phénomènes de dissolution et re-précipitation à 450 °C et 1 kbar. À l'opposé, les expériences conduites en partant d'un chrysotile pur en présence d'éléments traces dans le fluide ne révèlent aucun changement des propriétés texturales du chrysotile (Figure 5). L'absence d'olivine secondaire suggère une stabilité du chrysotile jusqu'à des conditions de température et de pression élevées. Cependant, les

Annexes II : Expériences en autoclave à joint froid

analyses du solide (ICP-MS) et du fluide (ICP-AES) montrent clairement un échange d'éléments entre les deux phases (fluide et solide) dans les deux systèmes (Table 2).

Table 2: Synthèse des résultats d'analyses chimiques et caractérisation minéralogique réalisées sur les expériences conduites en présence de lithium à 450 °C et 1 kbar. ctl : chrysotile, ol : olivine.

Run	[Li] initial $\mu\text{g g}^{-1}$		[Li] final $\mu\text{g g}^{-1}$		phases en présence
	Solide	fluide	Solide	fluide	
B	0	200	304	132	ctl
D	1115	0	382	58	ctl + ol

À la suite des expériences, le chrysotile dopé initialement se retrouve grandement appauvri en lithium ($382 \mu\text{g g}^{-1}$ contre $1115 \mu\text{g g}^{-1}$ initialement), pour un coefficient de partage de 6.5 pour cet élément. En revanche, le chrysotile initialement non dopé est propice au piégeage de lithium ($300 \mu\text{g g}^{-1}$) pour un coefficient de partage de 2.3 et ce sans changement apparent des propriétés texturales du chrysotile (Figure 5), suggérant de la diffusion ou un piégeage au cœur des nanotubes (Wunder et al., 2010). Nous en déduisons que le chrysotile est un minéral ayant un fort contrôle sur la séquestration du lithium en présence d'un fluide dopé à 450 °C et 1 kbar.

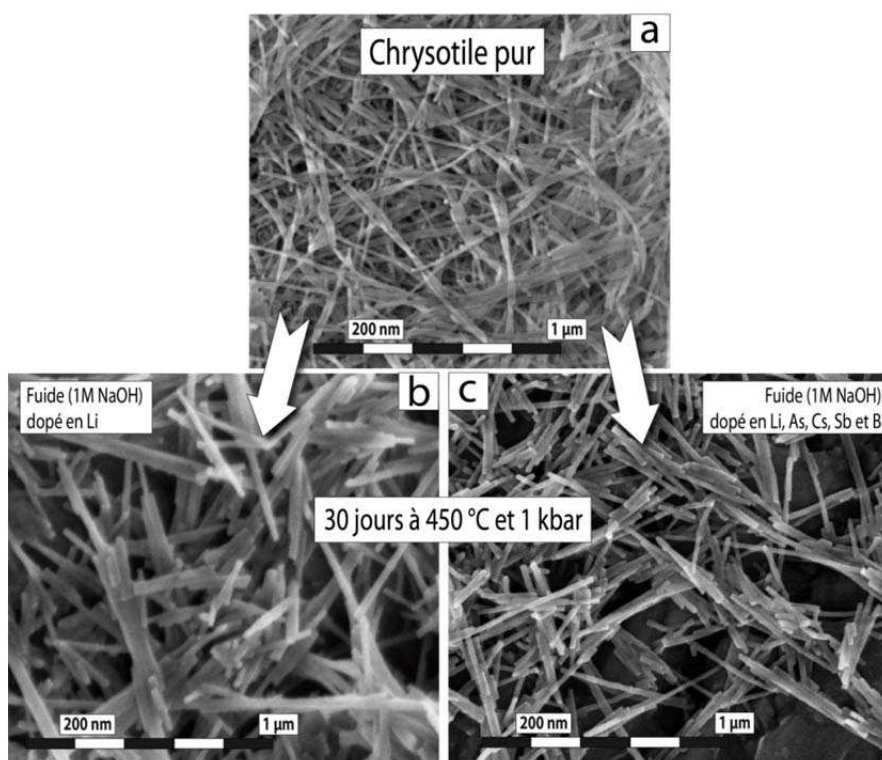


Figure 5: Imagerie en microscope électronique à balayage a) du chrysotile pur b) du produit de l'expérience B après 30 jours à 450 °C et 1 kbar en présence d'un fluide dopé en Lithium chargé à 1 M de NaOH et c) du produit de l'expérience B après 30 jours à 450 °C et 1 kbar en présence d'un fluide dopé en Li, B, As, Cs et Sb chargé à 1 M de NaOH.

Annexes II : Expériences en autoclave à joint froid

Les résultats de partitionnement issus de ces expériences tests sont à considérer avec prudence car les analyses chimiques ne permettent pas de boucler le bilan de masse à 100 %. En effet, en considérant les concentrations mesurées dans le solide comme exactes, les concentrations en lithium dans le fluide devraient être théoriquement de $145 \mu\text{g g}^{-1}$ pour le test B et $109 \mu\text{g g}^{-1}$ pour le test D. Une des raisons à ce biais peut être la difficulté à récolter la totalité de l'échantillon lors de l'ouverture de la capsule ainsi que les erreurs d'analyses, puisque la quantité de solide et de fluide pouvant être analysée est faible (en général 8-10 mg).

L'hétérogénéité texturale du chrysotile synthétique dopé en plusieurs éléments traces peut aussi être évoquée pour expliquer nos observations. En effet, les particules de chrysotile très petites seraient préférentiellement dissoutes, alimentant la croissance de chrysotile et la précipitation d'olivine. Une expérience future nécessaire serait de caractériser la proportion d'éléments mobiles mobilisée par l'olivine secondaire et celle allant dans le chrysotile secondaire.

Annexe III: Publications finalisées durant cette thèse

Journal of Crystal Growth 347 (2012) 62–72



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Crystal Growth

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcrysgr

Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions

Romain Lafay^{a,*}, German Montes-Hernandez^{a,*}, Emilie Janots^a, Rodica Chiriac^b,
Nathaniel Findling^a, Francois Toche^b

^a Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), UJF-CNRS, F-38041, Grenoble I, Cedex 9, France^b Université Lyon 1, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2012

Received in revised form

24 February 2012

Accepted 25 February 2012

Communicated by P. Rudolph

Available online 8 March 2012

Keywords:

A1. Mineral replacement rate

A1. Serpentinization

A1. TG analyses

B1. Alkaline medium

B2. Chrysotile nanotubes

ABSTRACT

Olivine mineral replacement by serpentine is one major alteration reaction of oceanic hydrothermalism. In the present experimental study, olivine grains were replaced by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. In our study, olivine replacement implied a spatial and temporal coupling of dissolution and precipitation reactions at the interface between olivine and chrysotile-brucite minerals. Coupled dissolution-precipitation led to the alteration of starting olivine grains (so-called primary or parent mineral) to a porous mineral assemblage of chrysotile and brucite with preservation of the initial olivine morphology. This mineral replacement reaction of olivine (serpentinization) has been characterized using XRD, FESEM and FTIR measurements. Moreover, a simple and novel method is here proposed to quantify the mineral replacement rate (or serpentinization rate) of olivine using thermogravimetric (TG) and differential TG (DTG) analyses. Serpentinization extent depends on the grain size: it is complete after 30 days of reaction for the smallest olivine grains (<30 μm), after 90 days of reaction for the intermediate olivine grains (30 μm–56 μm). For the largest fraction (56–150 μm), 55% of serpentinization extent was reached after 90 days. Based on the fitting of the serpentinization extent (ξ_t) versus time (t) using a kinetic pseudo-second-order model, the serpentinization rates vary from $3.6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ to $1.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ depending on the olivine grain size. An additional correlation between FTIR spectra analysis and TG measurements is proposed. The mineral replacement reactions frequently observed in natural alteration processes could be a powerful synthesis route to design new porous and/or nanostructured materials.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Serpentine minerals (chrysotile, lizardite and antigorite) are widespread in Earth's oceanic lithosphere and are frequently found in chondrites and other extraterrestrial objects. Serpentine mineralization is of great interest in several fields of research. Serpentinized rocks present a great enrichment in trace elements compared to primary mantle rocks [1–6]. Serpentine appears as a vector for trace elements between crustal and mantle reservoirs [2,5,7,8]. Experimental studies have tested the influence of major-minor (e.g. Fe, Ni) and/or trace elements (e.g. Li) on the growth of serpentine [9–14]. This kind of synthesis experiments presents a great interest in medical research due to the asbestos toxicity that can be induced by inhalation of magnesium silicates' fibers including chrysotile [15–18]. Serpentine minerals are also

crucial for sequestration of CO₂ due to its availability and sequestration capacity [19–21]. Indeed a lot of studies are looking for technologies that could possibly contribute to reduce carbon dioxide emissions. Geological sequestration and ex-situ mineralization of CO₂ using serpentine could be one of the most efficient methods considering the enormous quantity of serpentine on Earth [22].

In meteorites, serpentine minerals are directly linked to aqueous alteration processes and reaction conditions (e.g. [23] and references therein). In the oceanic lithosphere, serpentines result from interaction between mantle rocks (peridotite composed by olivine and pyroxenes) and hydrothermal fluids, generally with high fracturation dynamic [24,25]. Olivine alters along grain boundaries and fractures to produce a mesh texture that preserves the original olivine morphology at the grain scale [26,27]. This olivine replacement by serpentine is best explained by coupled dissolution-precipitation processes [28–30]. This re-equilibration process leads to the replacement of one pristine mineral by a secondary mineral (or assemblage) with a lower solubility in the fluid. Replacement occurs at the fluid/solid

* Corresponding authors.

E-mail addresses: romain.lafay@ujf-grenoble.fr (R. Lafay),
german.montes-hernandez@obs.ujf-grenoble.fr (G. Montes-Hernandez).0022-0248/\$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jcrysgr.2012.02.040

Nucleation and Growth of Chrysotile Nanotubes in $\text{H}_2\text{SiO}_3/\text{MgCl}_2/\text{NaOH}$ Medium at 90 to 300 °CRomain Lafay,^{*,[a]} German Montes-Hernandez,^{*,[a]} Emilie Janots,^[a] Rodica Chiriac,^[b] Nathaniel Findling,^[a] and François Toche^[b]

Abstract: Herein, we report new insights into the nucleation and growth processes of chrysotile nanotubes by using batch and semi-continuous experiments. For the synthesis of this highly carcinogenic material, the influences of temperature (90, 200, and 300 °C), Si/Mg molar ratio, and reaction time were investigated. From the semi-continuous experiments (i.e., sampling of the reacting suspension over time) and solid-state characterization of the collected samples by XRPD, TGA, FTIR spectroscopy, and FESEM, three main reaction steps were identified for chrysotile nuclea-

tion and growth at 300 °C: 1) formation of the proto-serpentine precursor within the first 2 h of the reaction, accompanied by the formation of brucite and residual silica gel; 2) spontaneous nucleation and growth of chrysotile between about 3 and 8 h reaction time, through a progressive dissolution of the proto-serpentine, brucite, and residual silica gel; and 3) Ostwald ripening growth of chrysotile from 8 to 30 h re-

Keywords: chrysotile • growth factors • nanotubes • solvent effects • thermogravimetric analysis

action time, as attested to by BET and FESEM measurements. Complementary results from batch experiments confirmed a significant influence of the reaction temperature on the kinetics of chrysotile formation. However, FESEM observations revealed some formation of chrysotile nanotubes at low temperatures (90 °C) after 14 days of reaction. Finally, doubling the Si/Mg molar ratio promoted the precipitation of pure smectite (stevensite-type) under the same P (8.2 MPa)/ T (300 °C)/pH (13.5) conditions.

Introduction

Serpentine is a widespread mineral that results from hydrothermal alteration of the oceanic lithosphere.^[1] Various serpentine polymorphs, such as antigorite, lizardite, chrysotile, and polygonal serpentine, have been observed in natural systems.^[2] Chrysotile is the most common fibrous serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Preliminary studies on chrysotile have shown a significant curvature of the unit cell compared to conventional crystal structures.^[3] Chrysotile fibrils are composed of layers that are either curved concentrically or spirally with fivefold symmetry^[4] into a nanometric tubular structure (22–27 nm)^[5] around either the x axis (clinochrysotile^[6] and orthochrysotile^[7]) or around the y axis (parachrysotile^[8]). The hollow cores of the nanotubes have a diameter of about 5–8 nm.^[9] The association between chrysotile and

polygonal serpentine has also been addressed^[10] and, in natural systems, proto-serpentine has been recognized as a potential chrysotile precursor^[11,12] during the early dissolution/precipitation reactions in the alteration of the oceanic lithosphere. However, this so-called proto-serpentine precursor has rarely been observed in experimental systems.^[12] One recent study reported that glass alteration under hydrothermal conditions was dominated by the formation of proto-chrysotile, which does not have the fully well-defined crystallinity and cylindrical shape like chrysotile.^[13] Natural chrysotile minerals are highly heterogeneous and typically correspond to an assembly of different chrysotile polytypes and/or serpentine polymorphs than can contain abundant trace elements or mineral inclusions.^[14–16] These heterogeneities account for the variety of chrysotile morphologies that are observed in nature (e.g., cylindrical, tube-in-tube, or conical)^[17] and the multitude of serpentine assemblies.

Chrysotile syntheses have been investigated for several decades.^[17,18] The health hazards of this asbestos, especially the carcinogenicity, is known.^[19] Recently, scientists/engineers have developed innovative routes to obtain nanosized-to-submicrometric chrysotile particles of various shapes and sizes.^[20–23] For this purpose, the most popular reported reactants are MCM41 (specific surface area: about 900 m² g^{−1}) or enstatite (MgSiO_3) as a Si source^[24–26] and synthetic brucite, MgO periclase, or MgCl_2 soluble salt as a Mg source.^[27] Most of the previous studies were performed in a moveable vessel with a volume of around 500 cm³ under stirring, but

[a] R. Lafay, Dr. G. Montes-Hernandez, Dr. E. Janots, N. Findling
Institut des Sciences de la Terre (ISTerre)
UJF-CNRS, 38041, Grenoble, Cedex 9 (France)
Fax: (+33) 476-635-252
E-mail: romain.lafay@ujf-grenoble.fr
german.montes-hernandez@ujf-grenoble.fr

[b] Dr. R. Chiriac, F. Toche
Laboratoire des Multimateriaux et Interfaces
UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex (France)



High-pressure serpentinites, a trap-and-release system controlled by metamorphic conditions: Example from the Piedmont zone of the western Alps

Romain Lafay ^{a,*}, Fabien Deschamps ^b, Stéphane Schwartz ^a, Stéphane Guillot ^a, Marguerite Godard ^b, Baptiste Debret ^c, Christian Nicollet ^c

^a ISTerre, Université Grenoble I, CNRS 1381 rue de la Piscine, 38400 Grenoble Cedex 09, France

^b Géosciences Montpellier, Université Montpellier 2, CNRS, cc60, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier, France

^c Laboratoire Magmas and Volcans, Université Blaise Pascal, CNRS, F-63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 February 2012

Received in revised form 8 February 2013

Accepted 10 February 2013

Available online 18 February 2013

Editor: L. Reisberg

Keywords:

Serpentinization

Accretionary wedge

Fluid-mobile elements

Trap-and-release system

ABSTRACT

We provide new insights into the geochemistry of serpentinites from the Alpine orogenic wedge representing a paleo-subduction zone. These serpentinites are derived from similar oceanic protoliths, but they have experienced different metamorphic conditions related to three different structural levels of the paleo-subduction zone ((1) obducted: Chenaillat ophiolite, (2) accretionary wedge: Queyras Schistes lustrés complex and (3) serpentinite channel: Monviso ophiolite). Metamorphism undergone by these three units is well defined, increasing eastward from sub-greenschist to eclogite facies conditions, and allows us to examine trace element behavior from the oceanic ridge environment to subduction. Serpentinites first record moderate trace element enrichment due to seawater interaction resulting in the replacement of olivine and pyroxene by chrysotile and lizardite below 300 °C. In the sediment-dominated accretionary wedge, serpentinites are strongly enriched in fluid-mobile-elements (B, Li, As, Sb, and Cs) and act as a trapping system following the metamorphic gradient (from 300 to 390 °C) up to total replacement of the lizardite/chrysotile assemblage by antigorite. Under higher temperature conditions ($T > 390$ °C), no enrichment was observed, and some fluid-mobile elements were released (B, Li, Cs, and Sr). Moreover, in the serpentinite channel ($T > 460$ °C), most of the fluid-mobile elements are absent due to the scarcity of metasediments which prevent geochemical exchange between metasediments and serpentinites. This is also due to the onset of antigorite breakdown and the release of fluid-mobile elements. Thus, we emphasize that the geochemistry of Alpine serpentinites is strongly dependent on (1) the grade of metamorphism and (2) the ability of metasediments to supply fluid-mobile elements. We conclude that serpentinites act as a trap-and-release system for fluid-mobile elements in a subduction context.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Serpentinites are recognized as an important pathway for water transport in settings ranging from oceanic spreading ridges to subduction zones and thus play an important role in the global geochemical cycle (Ulmer and Trommsdorff, 1995; Scambelluri et al., 2001; Rüpke et al., 2002; Hattori and Guillot, 2003, 2007; Deschamps et al., 2010). Serpentinites formed in abyssal environment which include the serpentine species (lizardite (Lz), chrysotile (Ctl), and antigorite (Atg)) are characterized by strong enrichment in fluid-mobile elements (Thompson and Melson, 1970; Seitz and Hart, 1973; Moody, 1976; Bonatti et al., 1984; Deschamps et al., 2011, 2012; Pabst et al.,

2011; Kodolányi et al., 2012), which are mainly due to fluid/rock interactions and hydrothermal activity occurring in slow-spreading ridge environments. During subduction, serpentinites undergo dehydration at roughly 650–700 °C (the so-called “antigorite breakdown”, Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997) allowing the release of water and fluid-mobile elements through the mantle wedge (Scambelluri and Philippot, 2001; Scambelluri et al., 2001, 2004; Hattori and Guillot, 2003; Deschamps et al., 2010; Kodolányi and Pettke, 2011; Vils et al., 2011). These fluids transported into the mantle wedge can contribute to the formation of arc magmas (Hattori and Guillot, 2003, 2007) and partly control their geochemical signatures. Recently, Deschamps et al. (2011) used Pb isotopes to show that over-enrichment in fluid-mobile elements in serpentinites can be related to early sediment dehydration during subduction. The timing and the modality of this geochemical exchange between serpentinites and metasediments remain unclear.

* Corresponding author.

E-mail address: romain.lafay@ujf-grenoble.fr (R. Lafay).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Lithos

journal homepage: www.elsevier.com/locate/lithos

Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites

Stéphane Schwartz ^{a,*}, Stéphane Guillot ^a, Bruno Reynard ^b, Romain Lafay ^a, Baptiste Debret ^c, Christian Nicollet ^c, Pierre Lanari ^a, Anne Line Auzende ^d

^a IsTerre, Université Grenoble 1, CNRS, F-38041 Grenoble, Cedex 9, France

^b Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure de Lyon, CNRS, France, Site Monod, 15 parvis René Descartes, Lyon, F-69342, France

^c LMV, Université Blaise Pascal, CNRS, Clermont-Ferrand, France

^d IMPMC, Université Pierre et Marie Curie – Sorbonne Universités, 4 place Jussieu, Tour 23, 75252 Paris Cedex 05, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 September 2012

Accepted 24 November 2012

Available online xxxxx

Keywords:

Serpentinite

Raman spectroscopy

Lizardite/antigorite transition

Western Alps

ABSTRACT

Serpentine minerals in natural samples are dominated by lizardite and antigorite. In spite of numerous laboratory experiments, the stability fields of these species remain poorly constrained. This paper presents petrological observations and the Raman spectroscopy and XRD analyses of natural serpentinites from the Alpine paleo-accretionary wedge. Serpentine varieties were identified from a range of metamorphic pressure and temperature conditions from sub-greenschist ($P < 4$ kbar, $T \sim 200$ – 300 °C) to eclogite facies conditions ($P > 20$ kbar, $T > 460$ °C) along a subduction geothermal gradient. We use the observed mineral assemblage in natural serpentinite along with the T_{max} estimated by Raman spectroscopy of the carbonaceous matter in associated metasediments to constrain the temperature of the lizardite to antigorite transition at high pressures. We show that below 300 °C, lizardite and locally chrysotile are the dominant species in the mesh texture. Between 320 and 390 °C, lizardite is progressively replaced by antigorite at the grain boundaries through dissolution–precipitation processes in the presence of SiO_2 enriched fluids and in the cores of the lizardite mesh. Above 390 °C, under high-grade blueschist to eclogite facies conditions, antigorite is the sole stable serpentine mineral until the onset of secondary olivine crystallization at 460 °C.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Serpentine minerals are phyllosilicates that contain up to 13 wt.% water and form during the hydration of basic to ultrabasic rocks. Hydration commonly takes place in an ocean spreading context, thus documenting chemical exchanges between the oceans and solid Earth (Alt and Shanks, 2003). Serpentinities are also common in blueschist to eclogite facies terranes of oceanic or mantle wedge origin (Hattori and Guillot, 2007). Due to the large metamorphic stability field of serpentinites, it is generally difficult to evaluate the P–T conditions to which they were subjected (e.g., Evans, 2004), but the associated metamorphic rocks permit approximations of the conditions. It is therefore important to accurately and rapidly characterize these common serpentine minerals. Serpentine minerals, which have the simplified structure formulae $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3 \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, are made of superposed 1:1 alternating tetrahedral and octahedral sheets. The different spatial arrangements of these layers result in three main serpentine minerals, i.e., lizardite, chrysotile and antigorite. The sheets form flat layers in lizardite, cylinders in chrysotile and corrugated modulated structures in antigorite (Wicks and O'Hanley, 1988). Serpentinities in

high-grade metamorphic terranes indicate that antigorite is the predominant species (Auzende et al., 2002, 2006; Debret et al., 2013; Evans and Trommsdorff, 1978; Groppo and Compagnoni, 2007; Guillot et al., 2009; Li et al., 2004; Mellini et al., 1987; Padron-Navarta et al., 2008; Scambelluri et al., 1995; Trommsdorff et al., 1998). Moreover, experimental studies confirm that antigorite is the stable serpentine mineral under high-pressure conditions (Bromiley and Pawley, 2003; Padron-Navarta et al., 2010; Reynard and Wunder, 2006; Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and Schreyer, 1997). Lizardite and chrysotile are the main varieties that are present in low-grade serpentinites from the oceanic lithosphere and from low-grade metamorphic ophiolites (Andréani et al., 2007; Evans, 2004). However, the transition from low-grade to high-grade metamorphic serpentine minerals is poorly constrained. Thermodynamic data predict that above 300 °C, the antigorite + brucite assemblage is more stable than lizardite, and chrysotile is absent (Evans, 2004). Moreover, the antigorite + brucite assemblage is often observed in natural samples, while the chrysotile + brucite assemblage is particularly abundant in retrogressed serpentinites (Baronnet and Belluso, 2002). Thus, further petrological investigations of natural serpentinite samples, where the P–T conditions are well-constrained, are required to refine the relative stability of each variety of serpentine over a wide range of metamorphic conditions. To definitively identify serpentine varieties, transmission electron microscopy (TEM)

* Corresponding author.

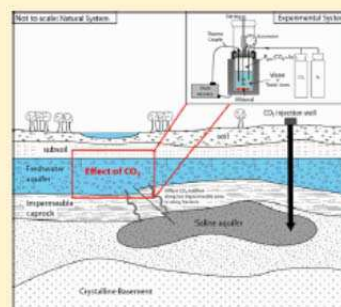
E-mail address: stephane.schwartz@ujf-grenoble.fr (S. Schwartz).

Experimental Assessment of CO₂-Mineral-Toxic Ion Interactions in a Simplified Freshwater Aquifer: Implications for CO₂ Leakage from Deep Geological Storage

 German Montes-Hernandez,^{*,†} François Renard,^{†,‡} and Romain Lafay[†]
[†]CNRS and University Joseph Fourier-Grenoble 1, Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), OSUG/INSU, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

[‡]Physics of Geological Processes, University of Oslo, Norway

ABSTRACT: The possible intrusion of CO₂ into a given freshwater aquifer due to leakage from deep geological storage involves a decrease in pH, which has been directly associated with the remobilization of hazardous trace elements via mineral dissolution and/or via desorption processes. In an effort to evaluate the potential risks to potable water quality, the present study is devoted to experimental investigation of the effects of CO₂ intrusion on the mobility of toxic ions in simplified equilibrated aquifers. We demonstrate that remobilization of trace elements by CO₂ intrusion is not a universal physicochemical effect. In fact goethite and calcite, two minerals frequently found in aquifers, could successfully prevent the remobilization of adsorbed Cu(II), Cd(II), Se(IV), and As(V) if CO₂ is intruded into a drinking water aquifer. Furthermore, a decrease in pH resulting from CO₂ intrusion could reactivate the adsorption of Se(IV) and As(V) if goethite and calcite are sufficiently available in underground layers. Our results also suggest that adsorption of cadmium and copper could be promoted by calcite dissolution. These adsorbed ions on calcite are not remobilized when CO₂ is intruded into the system, but it intensifies calcite dissolution. On the other hand, arsenite As(III) is significantly adsorbed on goethite, but is partially remobilized by CO₂ intrusion.



INTRODUCTION

Unregulated CO₂ emissions into the Earth's atmosphere (about 22×10^9 ton CO₂/year), caused mainly by fossil fuel combustion, have led to concerns about global warming. To maintain the atmospheric CO₂ level below 500 ppm, CO₂ emissions will have to be stabilized at current levels, although they are forecast to double over the next 50 years.¹ Capture from individual industrial sources and long-term geological storage are realistic and available ways of reducing CO₂ emissions because large volumes of this gas can be stored in various deep geological formations.^{2–5} However, CO₂ injection into porous media (deep geological formations) can significantly modify their storage properties. For example in brine aquifers, nucleation–growth and/or dissolution of minerals are envisaged and these reactions can be enhanced by high in situ temperatures (80–110 °C) and pressures (100–400 bar). Toxic elements (e.g., metalloids or heavy metals) could be liberated or released by native mineral dissolution reactions as measured and/or simulated in some studies;^{6–8} subsequently, dissolved or released ions could be sequestered by nucleation–growth of secondary mineral phases.^{9,10} In summary, several physicochemical reactions at fluid–rock interfaces have been envisaged and they need to be studied in detail in the coming years as claimed by various recent studies.^{5,8–13}

The deep geological formations considered (e.g., brine aquifer) are always isolated by impermeable layers, so-called caprock formations. Unfortunately, CO₂ leakage from storage

sites to higher formations (e.g., drinking water sources) by diffusion through less impermeable zones or transport along (micro-) fractures could be a potential risk in the long term, possibly aggravated by seismic activity and microseismicity.¹⁴ In this hypothetical case, CO₂ dissolution could influence the mobility and/or retention of hazardous trace elements (e.g., heavy metals and/or metalloids) contained in native aquifer minerals, as recently investigated by reactive transport simulations,^{7,15–18} laboratory experiments^{19–22} and field tests (e.g., MSU-ZERT field site).^{23,24} In this way, various trace elements such as Cd, Pb, Zn, U, and As, which can be toxic to humans or wildlife at $\mu\text{g/L}$ – mg/L concentrations, have been predicted to be released by dissolution reactions of native aquifer minerals.^{15–18} All simulations in these studies have assumed that the intrusion of CO₂ into drinking water aquifers decreases their pH, enhancing the dissolution reactions of native aquifer minerals and consequently remobilizing trace metal species if such metals are contained in the minerals. Unfortunately, few experimental data are available in the literature in order to challenge or support such predictions. Moreover, the sorption/desorption processes of trace elements (fast or instantaneous processes at the mineral–fluid interfaces)

Received: December 31, 2012

Revised: May 24, 2013

Accepted: May 31, 2013



Influence of trace elements on the textural properties of synthetic chrysotile: Complementary insights from macroscopic and nanoscopic measurements



Romain Lafay^{a,*}, German Montes-Hernandez^{a,*}, Emilie Janots^a, Anne-Line Auzende^b, Rodica Chiriac^c, Damien Lemarchand^d, François Toche^c

^a Institut des Sciences de la Terre (ISTerre), UJF-CNRS, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

^b Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés (IMPMC), CNRS-UPD-UPMC, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

^c Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR CNRS 5615, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

^d Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS), UMR7517 CNRS, Strasbourg Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 April 2013

Received in revised form 30 July 2013

Accepted 14 August 2013

Available online 5 September 2013

Keywords:

Chrysotile

Trace element

Sequestration

Textural properties

Nanotubes

ABSTRACT

The present study shows that the presence of Li, Sb, As and B as trace elements significantly influences textural properties such as particle size distribution, morphology and specific surface area of chrysotile synthesized under hydrothermal conditions ($P = 8.2$ MPa, $T = 300$ °C and high-alkaline pH (13.5)). Conversely, traces of Cs did not have any textural effect under these conditions. Furthermore, chrysotile nanotubes size and morphology depend strongly on the element considered. Indeed, large chrysotile with cylinder in cylinder morphology (outer diameter up to 50 nm) precipitated in the presence of Li, Sb and As. This implies lower specific surface area ($124\text{--}160\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) compared to undoped chrysotile ($184\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ with about 14 nm in width). The presence of boron favors the precipitation of thin fibrous nanotubes similar to undoped chrysotile in width, but significantly longer, with tubes length that can reach three microns in length. In this case, the specific surface area increase slightly from 184 to $196\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. The solid-liquid partition coefficient for each investigated trace element was determined using Langmuir equation. This well-tubular geo-material can be used as a model to better understand the effects of trace elements on the precipitation of minerals that are relevant in Earth systems (e.g., serpentinization processes) and societal applications (e.g., asbestos toxicity and CO_2 sequestration).

© 2013 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The formation and textural properties of serpentines (i.e., chrysotile, lizardite and antigorite) have already been investigated in the past. However, various questions still remain unanswered, especially concerning their crystallization in natural and experimental systems and the textural effects of foreign ions during their formation was hardly investigated. Chrysotile is made of a succession of concentric or spiral layers with a fivefold symmetry [1–3] forming a nanometric tubular structure with several polymorphs [4–7]. Beyond a critical size (width >100 nm) chrysotile becomes unstable and polygonal serpentine is observed [8,9]. The complexity of chrysotile fibrils structure and morphology makes careful experimental work and nanoscale investigation absolutely essential. Serpentine has been experimentally synthesized for decades [10,11]. Authors were especially interested in the kinetics and

stability domains of serpentine polymorphs (lizardite, chrysotile and antigorite) [12,13]. Recently, new experimental protocols have been developed for synthesizing pure homogeneous chrysotile [13–15] and it has become possible to properly investigate the effects of physico-chemical parameters on various properties (texture, thermal stability, kinetics) of chrysotile. These effects are of prime importance since the textural properties (size, morphology, specific surface area) largely influence the reactivity of chrysotile [14,15]. Optimal synthesis protocols have been set up to study health hazards of asbestos mineral [15,16]. Chrysotile synthesis is favored for a high pH (>13) and temperatures between 300 and 400 °C [17,18]. The longest chrysotile nanotubes are formed around 400 °C after 168 h of reaction [17] and the highest chrysotile crystallinity is obtained at pH > 13 in NaOH medium which promotes the incorporation of OH^- [18] or using mineralizing agents [19]. Results indicated that synthetic chrysotiles rarely exceed 30 micrometers in length [20] whereas natural chrysotile fibers showed lengths ranging from few nanometers to several centimeters [4,21]. The influence of Mg-substitution has also been investigated to characterize the role of major (Fe) and minor (Ni, Ti,

* Corresponding authors. Tel.: +33(0)4 76 51 40 57.

E-mail addresses: romain.lafay@ujf-grenoble.fr (R. Lafay), german.montes-hernandez@obs.ujf-grenoble.fr (G. Montes-Hernandez).